

(K)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-297413

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl. G03G 15/08
 G03G 9/08
 G03G 9/083
 G03G 9/087

(21)Application number : 07-123038

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 25.04.1995

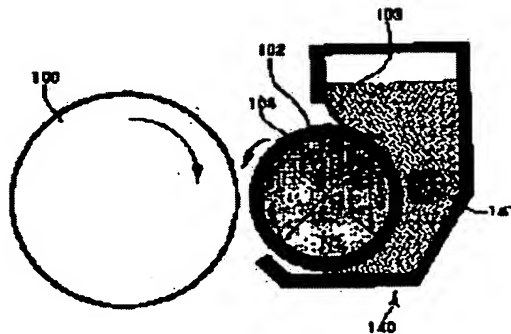
(72)Inventor : ONO MANABU

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a sleeve ghost phenomenon and a blotch phenomenon, and to stably form a high-grade image without image fogging and middle omission for a long time.

CONSTITUTION: A toner layer is formed on a toner carrier 102 opposed to an electrostatic latent image carrier 100, so that an electrostatic latent image is developed on the process. The coat amount per a unit area of the toner layer formed on the toner carrier 102 is $w/\rho = 0.2$ to 0.8 [w ; toner coat weight (mg) per toner carrier surface 1cm^2 ρ ; toner true density (g/cm^3)] and the moving speed of the toner carrier surface on a developing area is 1.05 to 3.0 times as high as the moving speed of the electrostatic latent image carrier surface. The toner weight average diameter D_4 (μm) is $3.5 \leq D_4 \leq 6.5$, and particle size distribution in which relation to the existence ratio N (number %) of particles having a size $\leq 3.17 \mu\text{m}$ on number particle size distribution satisfies $35 - D_4 \times 5 \leq N \leq 180 - D_4 \times 25$ is provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3311199

[Date of registration] 24.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(10) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-297413

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	FI	技術分野
G03G 15/08	507	G03G 15/08	507L 507D	507L 507D
9/08		9/08	301 302	301 302
9/083				
9/087				

審査請求 未請求 請求項の費25 F D (全 87 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	願平7-123038	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)4月25日	(72) 発明者	大野 孝 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54) 発明の名称 画像形成方法

(57) 要約 (修正有)

【目的】 スリープゴースト現象やプロット現象の発生を未然に防ぎ、画像カブリや中抜けのない高品位な画像を長期にわたって安定して形成できる。

【構成】 静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像を現像する工程において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、 $w/\rho=0.2\sim0.8$ [w : トナー担持体表面1 cm²あたりのトナーコート重量 (mg)、 ρ : トナー真密度 (g/cm^3)] かつ、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05~3.0倍の速度であり、トナーの重量平均径D₄ (μm) が、 $3.5\leq D_4\leq 6.5$ であり、且つ、個数粒度分布における3.17 μm 以下の粒子の存在割合N (個数%) との関係が、 $3.5-D_4\times 5\leq N\leq 180-D_4\times 2.5$ を満足する粒度分布を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、

$w/\rho=0.2\sim0.8$
[w : トナー担持体表面1 cm²あたりのトナーコート重量 (mg)]

ρ : トナー真密度 (g/cm^3)] を満たすように設定され、かつ、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05~3.0倍の速度であり、トナー担持体の表面粗度R_a (μm) が1.5以下であり、
トナーの重量平均径D₄ (μm) が、 $3.5\leq D_4\leq 6.5$ であり、且つ、個数粒度分布における3.17 μm 以下の粒子の存在割合N (個数%) との関係が、 $3.5-D_4\times 5\leq N\leq 180-D_4\times 2.5$

を満足する粒度分布を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 該トナーは、少なくとも結着樹脂とワックス成分を含有する組成物で形成されており、

(a) 該組成物中の樹脂成分が0.1重量%未満であ

り、
(b) 該ワックス成分が示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、

1) 昇温時に70~130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、

1) 1) 該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に該通時の最大吸熱ピークを有する

ことを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 該ワックス成分が下記一般式R-Y

[R: 炭化水素基を示す。Y: 水酸基、カルボキシ基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホン基を示す。] を有するGPCによる重量平均分子量が3000以下の化合物を60重量%以上含有することを特徴とする請求項2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 該トナーが磁性粒子粉末を含有しており、該トナーの空隙率が0.50~0.70の範囲であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 該磁性粒子粉末として磁性酸化鉄粒子を用いており、

(a) 該磁性酸化鉄粒子が、鉄元素 (Fe) を基として、0.2~3.0重量%のケイ素元素 (Si) を含有しており、

(b) 該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比が0.8~6.0の範囲であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 該磁性酸化鉄粒子が反応性を有する表面改質剤により粒子表面が被覆処理されていることを特徴とする請求項4又は5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、

$w/\rho=0.2\sim0.8$
[w : トナー担持体表面1 cm²あたりのトナーコート重量 (mg)]

ρ : トナー真密度 (g/cm^3)] を満たすように設定され、かつ、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05~3.0倍の速度であり、トナー担持体の表面粗度R_a (μm) が1.5以下であり、
トナーは、少なくとも結着樹脂と磁性粒子粉末を含有しており、該磁性粒子粉末が、

(a) 反応性を有する表面改質剤により粒子表面が被覆処理されている磁性酸化鉄粒子を用いており、
(b) 該磁性酸化鉄粒子が、鉄元素 (Fe) を基として、0.2~3.0重量%のケイ素元素 (Si) を含有しており、

(c) 該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比が0.8~6.0の範囲であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 該磁性酸化鉄粒子の表面平均粗度が0.3~8.0の範囲であることを特徴とする請求項4乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項9】 該磁性酸化鉄粒子の真密度が0.8 g/cm^3 以上であることを特徴とする請求項4乃至8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項10】 該磁性酸化鉄粒子の比表面積が15.0 m²/g以下であることを特徴とする請求項4乃至9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項11】 該磁性酸化鉄粒子がアルミニウム元素 (Al) に換算して、0.01~2.0重量%のアルミニウム化合物を含有することを特徴とする請求項4乃至10のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項12】 該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Al原子比が0.3~10.0の範囲であることを特徴とする請求項4乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 該トナー中の結着樹脂のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分により測定されるグルベンイエーションクロマトグラフィー (GPC) の分子重量分布において、分子重量20000~30000の領域にメインピークを形成する低分子重量成分と分子重量5万を超える領域にサブピーク、又は、ショルダーを形成する成分重量を含有することを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

(K)

3

2のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該トナー中の結着樹脂は、実質的にT H F 不溶分を含まず、T H F 可溶分のC P C の分子量分布において、分子量1000以下を示す低分子量成分の面積が16%以下であり、且つ、分子量100万以上を示す高分子量成分の面積が0.5〜2.5%の範囲であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該トナー担持体の表面が、その外周径を決定する面に対して凹部を持った面からなり、該凹部が少なくとも一面を有し、該凹部が本凹部に分散しており、該凹部の面積占有率が5〜80%の範囲であることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 該トナー担持体の表面が、トナー担持体の軸方向に長い微小楕円の幾何形状が散在していることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項17】 該トナー担持体と対向して導電性金属ブレイを微小間隔をもって配することと特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項18】 該トナー担持体と対向して導電性から成るブレードを当接することを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 該静電潜像担持体とトナー担持体がある一定の間隔を有し、交互電界を印加しながら現像することを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 少なくとも、外筒より帯電部材に電圧を印加し、該帯電部材に帯電を行う帯電工程と、帯電された該帯電部材に静電電圧を形成する工程と、静電電圧をトナーにより現像してトナー像を被覆電体上に形成する現像工程と、被覆電体上のトナー像を中間転写体を介して、または、介さずに転写材へ転写する転写工程と、転写材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する請求項1乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着剤クリヤーを有しない加熱定着装置により、トナー画像を被覆電体上加熱定着することを特徴とする請求項1乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して被覆電体に加圧定着することを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項23】 該帯電工程が、帯電部材を被覆電体に接触させて、外筒より帯電部材に電圧を印加し、該帯電部材を帯電することと特徴とする請求項1乃至22のいずれかに記載の画像形成方法。

50

4

【請求項24】 該静電潜像担持体上の静電潜像をトナーにより現像し、転写装置を介して被覆電体上に転写し、被覆電体上に転写したトナー像を被覆電体上に定着させる工程と、被覆電体上に定着したトナー像を被覆電体上に転写し、被覆電体上に定着したトナー像を被覆電体上に転写することを特徴とする請求項1乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 転写後の静電潜像担持体上の転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給して再度現像手段に供給させ、静電潜像担持体上の静電潜像を現像するトナーリニューズ機構を有することを特徴とする請求項1乃至24のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電印刷法、感熱転写法の如き画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特許公報42-23910号公報（米国特許第3,666,363号明細書）及び特許公報43-24748号公報（米国特許第4,071,361号明細書）等に記載されているごとく、多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気の潜像を形成し、次いで被覆電体とトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて、紙のごとき転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加圧などにより定着し、転写物またはプリント物を得るものであり、更に感光体に転写されず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】 静電潜像をトナーを用いて可視像化する現像方法は種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、米国特許第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び米国特許第2,221,776号明細書に記載されているパウダークラウド法、フナーブラシ現像法、液体現像法等、多数の現像法が知られている。これらの現像法において、特にトナー及びキャリアを主体とする現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現像法などが実用化されている。これらの方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが、反面キャリアの劣化、トナーとキャリアの混合比の変動という二成分現像剤にまつわる問題点を有する。

【0004】 かかる問題点を解消するため、トナーのみよりなる一成分現像剤を用いる現像方法が各種提案されている。中でも、磁性を有するトナー粒子よりなる現像剤を用いる方法に優れたものが多い。

【0005】 米国特許第3,909,258号明細書には電氣的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する

(4)

5

方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性トナー担持体（例えば現像スリーブ）上に導電性磁性トナーを支持し、これを静電電圧を有する静電電圧に接触せしめ現像するものである。この際、現像部において、被覆電体面とスリーブ表面の間にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブより磁性トナー粒子に電荷が過され、静電電圧の画像部と磁性トナー粒子との間のクロッシングによりトナー粒子が画像部に付着して現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、トナー画像を有する静電電圧担持体から普通結着の最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

【0006】 静電的に転写することが可能な高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の静電分極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像速度が非常に遅く、現像画像の濃度が十分に得られないという等の問題点を有している。

20

【0007】 高抵抗の磁性トナーを用いる他の現像方法として、磁性トナー粒子相互の摩擦、磁性トナー粒子とスリーブ等との摩擦等により磁性トナー粒子を摩擦帯電し、摩擦帯電を有する磁性トナーで静電電圧を現像する方法が知られている。しかしこれらの方法は、磁性トナー粒子と被覆電材との接触回数が少なく、摩擦帯電が不十分となり、帯電した磁性トナー粒子はスリーブとの間のクリーニング力が強まりスリーブ上で帯電し、静電的な問題を有している。

30

【0008】 特開第55-18565号公報（対応米国特許No. 4,395,476及び4,473,627）において、上述の問題点を除去した新規なジャンピング現像方法が提案された。これはスリーブ上に磁性トナーをきわめて薄く散布し、これを摩擦帯電し、次いでスリーブ上の磁性トナー層を静電電圧に近接させて現像するものである。この方法は、磁性トナーをスリーブ上にきわめて薄く散布することによりスリーブと磁性トナーの接触する機会を増し、磁性トナーの十分な摩擦帯電を可能にし、磁性トナーによって磁性トナーを支持し、かつ磁石と磁性トナーを相対的に移動させることにより磁性トナー相互の摩擦を多くし、磁性トナーを十分に摩擦帯電せしめていくこと、等によって優れた画像が得られるものである。

【0009】 また、スリーブ上のトナー層層は静電電圧担持体と接触していないため、該静電電圧担持体に安価で大電流が容易であるものの表面電圧に劣る有機感光体を有する場合でも寿命が長く、高速度にも適応可能となる。このため、昨今は、上記の如き電子写真法を用いた機構として従来の転写機構以外にレーザビームプリンター（LBP）やレーザーフラックスクリン等が広く用いられている。

50

6

【0010】 特にプリンターやファクシミリでは画像形成装置部分を小さくすることが望まれるため、一成分磁性トナーを用いた現像装置が使用されることが多い。

【0011】 こうした中、上記の如きプリンターやファクシミリでは高解像度の要求も高まっている。例えば、当初200〜300dpi (dot per inch) であった解像度が400〜800dpi、更には1200dpi となりつつある。また、複写機についても同様に、デジタル化による高機能化が進み、やはり高解像・高精細の現像方法が強く要求されつつある。

【0012】 ところで、一成分現像方法は、現像時にトナーが粉末（一般には「超立ち」と呼ばれている）となつて現像される為、画像面方向の解像度が縦方向に比べて悪くなり易く、また、ベタ黒画像に比べベライド画像上へはトナーの飛散量が過多となり、トナー消費量が増大し画像の忠実再現性や経済性に劣る傾向にある。一方、トナーによる黒画像化に際し、トナーが画像部から超の状態でまき出す尾引き現象や画像周辺部へのトナーの飛び散り現象を生じ、解像度低下の一因となつてい

る。

【0013】 そこで、画像再現性をより向上させる方法として、スリーブ上のトナー散布をきわめて密にし、磁性トナーの直立立ちをより短くすることは必要となる。しかしながら、従来のトナーにおいては、この方法はトナーとスリーブとの摩擦帯電が過剰となり、必要以上に帯電したトナーはスリーブとのクーロン力が上がり、現像が困難となるばかりか、過剰に帯電したトナー同士の間隙によりスリーブ上にトナーの散布ムラを生じるブロッツ現象や、他のトナーの帯電を阻害することによるスリーブゴースト現象等が発生し易くなる。

【0014】 更に、上記の現像方法に用いる磁性トナーの中には結着成分の磁性体が相当量混合分着されており、該磁性体の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性体の種類が、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電に影響する。結果として、磁性トナーの現像特性、耐久性等の磁性トナーに要求される種々の特性に影響を与える。

【0015】 より詳細に言えば、従来の磁性体を含有する磁性トナーを用いたジャンピング現像方法においては、本装置の繰り返しの現像工程（例えば複写）を続けると、磁性トナーを含有する現像剤の流動性が低下し、充分な摩擦帯電が得られず、帯電が不均一となり画像濃度低下やブロッツ現象を生じやすく、また、低濃度低電圧において、カブリ現象やスリーブゴースト現象が発生しやすく、画像上の問題点となりやすい。磁性トナー粒子を構成している結着樹脂と磁性体との密着性が弱い場合には、繰り返しの現像工程により、磁性トナー表面から磁性体が剥がれて、トナー画像の濃度低下等の悪影響を与える傾向がある。

【0016】 磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均

く、画像形成装置とのマッチングに好ましく用いられる低分子量
 【0092】更に本発明に好ましく用いられる低分子量
 ワックス成分は、下記一般式
 R-Y

【0093】[R:炭化水素基を示す、
 Y:水酸基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、エ
 ステル基、スルホン基を示す。]を有するゲルハミ
 エーテルクロマトグラフによる重量平均分子量が30
 00以下の化合物を60重量%以上、好ましくは70重
 量%以上含有させることにより本発明の目的を高度に満
 足することが出来る。すなわち、後述する結着剤と
 マッチングが非常に良好である。

【0094】具体的な化合物例としては、

- (A) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$
 (B) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COOH}$
 (C) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$
 (D) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$
 (E) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$
 (n=約20~約200, m=0~約100)

等を出荷することができる。これらの化合物は、(A)化
 合物の固体であり、主として低粘度の熱可塑性樹脂であ
 る。化合物(A)から誘導される化合物であれば上記の
 例に示した以外のものでも使用出来る。

【0096】上記低分子量ワックス成分で特に好ましい
 ものとしては、ガスクロマトグラフ法(GC)により
 測定される炭素数分布において炭素数が25以上、更に
 は35以上、特に45以上を主成分とするものが好ま
 しい。そして炭素数(メチレン数1個)に応じて現われ
 るピークが炭素数で1つ毎に規則的な強度が現われる低
 分子量成分ワックス成分が、可塑効果の調節が容易で、
 本発明に好ましく用いられる。

【0098】現像性、定着性、耐高温オフセット性等
 のトナーの諸特性をバランス良く、高度に達成する為
 は、最大のピークが炭素数25以上、特に30以上、さ
 らには35~150にあるものが好ましく用いられる。
 【0097】本発明においてDSC測定では、ワックス
 の熱のやり取りを測定しその挙動を観測するので、測定
 原理から、高純度の内挿式入力補償型の示差熱分析計
 で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー
 社製のDSC-7が利用できる。

【0098】測定方法は、ASTM D3418-82
 に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回
 昇温、降温させ前問題を取った後、温度速度10℃/m
 inで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用い
 る。

【0099】本発明においてワックスの分子量分布はG
 PCにより次の条件で測定される。

【0100】(ワックスのGPC測定条件)

装置:GPC-150C(ウォータース社製)

カラム:GMH-HT(東ソー社製)の2重

50

【0111】本発明のトナーのタップ密度の測定はパウ
 ダーテスター(ホソカワミクロン(株)社製)を用い、
 数パウダーテスターに付属している容器を使用して、数
 パウダーテスターの取扱説明書の手順にしたがって測定
 した値を言う。

【0112】ところで、本発明の画像形成方法は、トナ
 ー担持体上のトナー層を薄層化している為、トナーの有
 する特性を引き出すことに優れており、特に、該トナ
 ーの表面特性を良好に反映することが出来る。そこで、本
 発明者は、磁性トナーに添加される磁性粒子粉末につ
 いても鋭意検討したところ、磁性粒子粉末の最表面、
 組成及び構造を特定のものとすることで、画像形成方法
 とのマッチングが極めて良好で、得られる画像の種々の
 特性が格段に向上することを見出した。

【0113】本発明に係る磁性トナーでは、磁性酸化鉄
 粒子のケイ素元素(Si)の含有率が鉄元素(Fe)を
 基にして、0.2~3.0重量%であり、且つ、磁性
 性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Siの原子比が
 0.8~6.0である磁性粒子粉末を含有することが好
 ましい。更に好ましくは、ケイ素元素の含有率が鉄元素
 を基にして、0.4~2.0重量%であり、且つ、該
 磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Siの原子比が
 1.2~4.0である磁性粒子粉末である。

【0114】特に好ましくは、酸化鉄粒子表面を、更
 に反応性を有する表面改質剤で被覆する2段処理を施し
 た磁性粒子粉末である。

【0115】本発明に係る磁性酸化鉄粒子では、磁性
 酸化鉄中に含有されるケイ素元素は基本的に磁性酸化
 鉄粒子の内部と最表面の双方に存在する。すなわち、該
 磁性酸化鉄粒子の製造に際し、鉄元素(Fe)に対して
 ケイ素元素を換算で0.4~2.0重量%に相当する水溶
 性ケイ酸塩の添加や析出条件を制御することにより、該
 磁性酸化鉄粒子中に存在するケイ素元素の分布が内部か
 ら表面に向かって連続的、又は、段階的に増加し、最表
 面にてFe/Siの原子比が0.8~6.0となる様に
 調整される。これにより最表面に存在するケイ素化合物
 は磁性酸化鉄粒子表面に強固な構造をもって存在する
 ことが出来るので、磁性酸化鉄粒子をトナー中に添加
 して使用しても表面状態は殆ど変化しない。

【0116】また、磁性酸化鉄粒子の最表面のケイ素
 原子量は、本発明に係る磁性粒子粉末の流動性及び吸水
 性と相関があり、磁性粒子粉末を含有する磁性トナ
 ーのトナー物性に大きな影響を与える。更に、磁性粒
 子粉末を反応性を有する表面改質剤で処理する際の表面
 処理状態にも関与する。

【0117】磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の含有率
 が0.2重量%未満でFe/Si原子比が6.0を超え
 る場合、ケイ素元素は磁性酸化鉄粒子の内部に多く存
 在することになり、磁性トナーへの改善効果、特に磁性
 トナーの流動性の改善程度が低い。逆に、Fe/Si原

50

子比が0.8未満の場合、ケイ素元素の大部分が磁性
 酸化鉄粒子の表面近傍に存在するので高湿度環境下にお
 ける帯電性に支障を来す。また、この様な状態の磁性酸化
 鉄粒子に後述の如き表面処理すると、処理剤の吸着状態
 が不十分となり好ましくない。

【0118】一方、磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の
 含有率が3.0重量%を超え、Fe/Si原子比が6.0
 を超える場合、ケイ素元素の添加効果が現れしつら
 ばかりか、磁性酸化鉄粒子の電気特性に影響を及ぼ
 し、好ましくない。逆に、Fe/Si原子比が0.8未
 満の場合、高湿度環境下での帯電性に支障を来すばかり
 か、結着剤層中への分散性も低下し、磁性トナーの現像
 特性や耐久性に問題を生じる。

【0119】本発明において、磁性酸化鉄粒子の最表面
 におけるFe/Si原子比及び後述するFe/AI原子
 比は、X線光電子分光法(XPS)によってそれぞれ以
 下の条件で測定される。

【0120】装置:ESCALAB-200-X型
 X線光電子分光装置(VG社製)

X線源:Mg K α (300W)

分析領域:2mm \times 3mm

【0121】また、磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素
 は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080(理学電機
 工業(株)社製)を使用し、けい光X線分析通則(JI
 S K0119)に従って、蛍光X線分析を行うことに
 より測定する。

【0122】本発明に係る磁性酸化鉄粒子の好適な形態
 としては、磁性酸化鉄粒子の内部と最表面の双方にお
 けるケイ素元素の存在状態を好ましく制御した後、磁性
 性酸化鉄粒子の表面を反応性を有する表面改質剤で被覆
 処理を行う。

【0123】本発明における反応性を有する表面改質剤
 としては、シラン化合物、チタネート化合物、有機ケイ
 素化合物等が挙げられる。

【0124】磁性酸化鉄粒子の表面処理に使用されるシ
 ラン化合物としては、ヘキサメチルジシラン、トリメ
 チルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエト
 キシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロ
 ルシラン、トリメチルクロロシラン、アリルフェニ
 ルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブ
 ロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチル
 クロロシラン、 β -クロロエチルクロロシラン、トリメ
 クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシ
 ルメチルクロロシラン、トリメチルシリルメチルクロ
 シラン、トリメチルシリルクロロシラン、トリメチル
 シラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキ
 シラン、ジフェニルエトキシシラン、ヘキサメチル
 ジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキ
 サン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン等
 が挙げられる。

ことである。磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が1.5、 $0\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、磁性酸化鉄粒子の水分吸着性が増加し、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの吸着性、帯電性に悪影響を及ぼす。

[0161] 本発明者らは、鋭意検討の結果、磁性酸化鉄粒子の水分吸着特性は、その表面における細孔が大きく関与しており、細孔容積をコントロールすることが最も重要であることを見出した。磁性酸化鉄粒子の全細孔容積が $7.0 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ 、 $0.1 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ 、より好ましくは、 $8.0 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ であることが好ましい。

[0162] 磁性酸化鉄粒子の表面全細孔容積が $7.0 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ 未満の場合、磁性酸化鉄粒子の水分保持能力が著しく低下する。そのため、低湿度下の環境において、磁性酸化鉄を含有している磁性トナーは、チャージアプシヤすく、画像濃度低下を生じやすい。

[0163] 全細孔容積が $1.6 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ を超える場合、結着樹脂との付着性が弱く、磁性トナー粒子から磁性酸化鉄粒子が脱落し、その結果として、画像濃度低下等の悪影響を及ぼす。さらには、磁性酸化鉄粒子の表面細孔は、水分の吸着に大きく関与し、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの水分吸着性に大きく影響を与えている。磁性トナーの表面水分量は、トナーの環境において、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの表面に大きく関与している。そのため、高湿度下の環境において、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーは、放置により吸湿しやすく帯電性の低下を生じ、その結果、画像濃度低下を生じやすい。

[0164] さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、表面の細孔分布において、細孔径 20 A 未満の細孔(ミクロポア)の全比表面積が、細孔径 20 A 以上(メソポア・マクロポア)の細孔(メソポア)の全比表面積以下となることが好ましい。

[0165] 磁性酸化鉄粒子の表面細孔径は、水の吸着に影響が及ぼされ、小さな細孔の場合、吸着水が脱着しにくい。磁性酸化鉄粒子の細孔径 20 A 未満の細孔の全比表面積が、細孔径 20 A 以上の細孔の全比表面積を超える場合は、吸着水が脱着しにくい吸着サイトが、より多く存在することとなり、磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーにおいて、特に高湿度下の長期放置において帯電特性が著しく低下し、さらには帯電特性の回復が困難である。

[0166] 本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の表面構造を上記の如く制御することで、磁性酸化鉄粒子の表面構造により吸着等環境において吸着側と脱着側の両側における吸着特性(すなわち、 Δ)が、任意の相対比が可能となる。

[0167] 塗料による吸着等環境にヒステリシス(すなわち、 Δ)を生じさせることは、その細孔において細孔入口が狭く、内部の細孔が広がっているインクがトル

タイプの細孔を有しているものであり、吸着した物質(水)が脱着しにくい構造となり、磁性酸化鉄粒子を含有するトナーにおいて、特に高湿度下の帯電特性に悪影響を及ぼすものである。また、上述の如き表面処理方法を用いた場合、反応性表面改質剤の磁性酸化鉄粒子表面への吸着状態が均一なものとならない。

[0168] 本発明における磁性酸化鉄粒子の全細孔容積、細孔径 20 A 未満の細孔の全比表面積、細孔径 20 A 以上の細孔の全比表面積、及び、塗料ガスによる吸着等環境は次のように求める。

[0169] 測定装置としては、全自動ガス吸着装置：オートソーブ1 (湯沢アイオニクス(株)社製)を使用し、吸着ガスに窒素を用い、相対圧力 $0 \sim 1.0$ まで吸着 40 ポイント及び脱着 40 ポイントの測定を行い、 d B o o r の t -プロット法、 $k o l l i n$ 式及び B 、 J 、 H 法により細孔分布を計算し、それぞれ求める。サンプリングの前処理としては、 50°C まで 10 時間の脱気を行う。

[0170] 以上のように、表面構造を精密に制御した磁性粒子粉末を添加した磁性トナーを用いることにより、トナー-担持体上のトナー層を薄層化し、高速回転させるような通常の使用条件においても、良好な帯電特性を維持しプロット現象やスリープゴースト現象、更に、トナー-自体の劣化を未然に防ぎ、高品質な画像を得ることが可能となる。

[0171] 本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分により測定されるGPCの分子量は、布において、分子量 $2,000 \sim 3$ 万の領域にメインピークを有する分子量 5 万未満の低分子成分と分子量 10 万以上の領域にサブピーク、もしくははショルダを有する分子量 5 万以上の高分子成分からなるものが好ましい。

[0172] 結着樹脂のメインピークの分子量が 2000 未満の場合、又は、分子量 10 万以上の領域にサブピーク、もしくは、ショルダを形成しない場合、トナーの機械的強度が低下する為、トナーが劣化し易くなる。この為、画像濃度の低下等の画像欠陥を生じ易くなる。また、トナーの耐オフセット性も満足なものとならない。特にメインピークのピーク分子量が $2,000$ 未満の場合には、上記の如きフック成分による可塑性が急激なものとなるため、耐高湿度オフセット性や帯電性、重大な問題を生じる。また、局部的に相分離を生じ易くなるため、トナーの帯電特性も不均一なものとなり現像特性も悪化する。一方、ピーク分子量が 3 万を超える特性と、 Δ フック成分や他のトナー構成材料の分散状態が、良好化しているの現像特性は向上するものの、定着性が十分なものでなくなる。また、粉砕法等によりトナーを製造する場合には生産性の低下を招く。

[0173] すなわち、結着樹脂成分のGPCの分子量分布を上記のように特定することにより、トナーとし

て求められる結着性のバランスを取り易くすることが出来る。

[0174] また、本発明に係るトナーの結着樹脂成分は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量 $1,000$ 以下を示す低分子成分の面積比が 15% 以下であり、且つ、分子量 100 万以上を示す高分子成分の面積比が $0.5 \sim 25\%$ とすることで本発明の画像形成方法とのマッチングが非常に良好なものとなる。すなわち、分子量 $1,000$ 以下を示す低分子成分の面積比が 15% を超えると、トナーの機械的強度が低下し、上述の如き問題により顕著となる。更に、トナー-担持体やドラム表面へのトナー-結着等、画像形成装置とのマッチングにも支障を生じる。一方、分子量 100 万以上を示す高分子成分が 0.5% 未満の場合、他のトナー-構成材料の良好な分散状態の維持が困難となったり、画像形成装置から受ける外力によりトナーが劣化し易くなる。このため、トナーの現像特性や保存性、更には耐久性の悪化を招いたりする。特に低湿度環境下での画像コピーや高湿度環境下での画像濃度低下が顕著なものとなる。特に上述の如きフック成分を用いた場合、急激に可塑性が進行するため、上述の如き問題により顕著となる。逆にTHF不溶分や分子量 100 万以上の高分子成分が 25% を超えて存在すると、低湿度下やトナーの生産性を阻害するばかりか、トナー-構成材料の均一分散が困難なものとなり、トナーの均一な帯電特性が得られず、現像特性が悪化する。また、分散状態を改善するためにトナー製造時に結着樹脂等により外部的に力を加えても、機械的剪断力による高分子鎖の切断が生じ、低湿度下と耐高湿度オフセット性のバランスを取ることが困難なものとなる。

[0175] これらの傾向は、特にトナーの粒子径を微細化したため、高比量の磁性微粒子の均一分散を必要とする磁性トナーにおいて顕著なものとなる。

[0176] 更に本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量 10 万以上の領域に相当する高分子成分が、多官能性重合開始剤、及び/又は、多官能性不飽和単量を用いて得られた重合体を用いることで、低湿度下と耐高湿度オフセット性を高度に達成しつつ、そのパランスを均一にトナーの現像特性や耐久性、更にラフネスを均一にトナーの現像特性や耐久性、更に帯電特性等を均一に向上させることができる。

[0177] 本発明者等は、この理由を下記のように考えている。

[0178] すなわち、THFに可溶性極やかな樹脂、もしくはは分枝構造を有する前記高分子成分をトナー組成物中に含有させることにより、従来の架橋性重合体と比べ架橋定着時のトナーの溶解粘度を高めることなく、半溶解状態のトナーの弾性を維持することができ、また、前記フック成分とのマッチングが良好で、可塑性

された場合でも前述の如き弾性は失われることはない。これにより、低湿度下と耐高湿度オフセット性が格段に向上した。また、上記のような構造を有する高分子成分を添加することで、トナー製造時に耐高湿度下でフック成分により局部的に相分離した前記低分子成分やフック成分により可塑性化された低溶解度部分との粘度差を解消し、トナー組成物に均一な混合力を享受することができ、現像特性が向上する。更に、トナーの機械的強度を均一に向上させることで、画像形成装置から受ける外力に対しても劣化を抑制することが可能となり、画像形成装置とのマッチングも容易となる。

[0179] 本発明において結着樹脂成分の分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

[0180] (樹脂のGPCの測定条件)

装置：GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム：KF801~7 (ショウデックス社製)の7通

温度： 40°C

溶媒：THF

流速： 1.0 ml/min

試料：濃度 $0.05 \sim 0.6$ 重量%の試料を 0.1 ml

1注入

[0181] また、試料は以下のようにして作製する。
[0182] 試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分攪拌しTHFとよく混ぜ(試料の含有率がくなるまで)、更に 12 時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が 24 時間以上となるようにする。その後、サンプリング処理フィルバ(ポアサイズ $0.45 \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、たとえば、マイシヨリディスタH-25-5 東ソー社製、エキドロイスク25CR グルマ-ンサイエンス ジャパン社製)などを利用して、通過させたものを、GPCの試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が上記濃度となるように調整する。

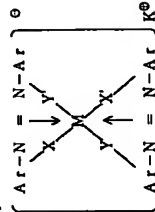
[0183] 以上条件で測定し、試料の分子量分布にあたっては当分分散がリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。

[0184] 本発明に係るトナー組成物は、実質的にTHF不溶分を含まないことが好ましい。具体的に、樹脂組成物系で 5 重量%以下、好ましくは 3 重量%以下である。

[0185] 本発明でのTHF不溶分とは、トナー中の樹脂組成物中のTHF溶液に対して不溶性となったポリマー成分(実質的に架橋ポリマー)の重量割合を示し、架橋成分を含む樹脂組成物の架橋の程度を示すパラメータとして使うことができる。THF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

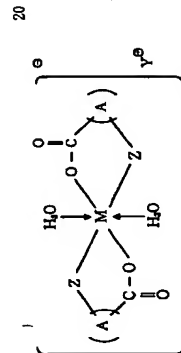
[0186] 即ち、トナーサンプル $0.5 \sim 1.0\text{ g}$ を秤量し(W_g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙製N_o. 86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF $100 \sim 200\text{ ml}$ を用いて 6 時間抽出

41. 一般式 [I]

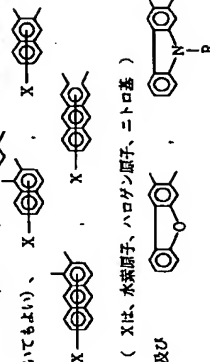


式中Mは配位中心金属を被われ、配位数6のCr, Co, Ni, Mn, Fe等が用いられる。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基などが用いられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、アルコキシ基、アニリド基及び炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基などがある。X, X', Y, Y'は-O-, -CO-, -NH-, -NR- (Rは炭素数1～4のアルキル基)である。R⁰は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウムを示す。

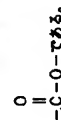
[0237] * [0238] [化3]



式中、Mは配位中心金属を被われ、配位数6のCr, Co, Ni, Mn, Feなどが用いられる。Aは、



アルケニル基)を被わず。Y⁰は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウム等が挙げられる。Zは-O-を除く



[0239] 以下に該アゾ系金属錯体 [I]、及び、塩 50 基性有機酸金属錯体 [II] の具体例を示す。

特開平8-297413

40

(21)

2595)、C. I. ベーシック ブルー 9 (C. I. 52015)、C. I. ベーシック ブルー 24 (C. I. 52030)、C. I. ベーシック ブルー 25 (C. I. 52026)、C. I. ベーシック ブルー 26 (C. I. 44025)、C. I. ベーシック グリーン 1 (C. I. 42040)、C. I. ベーシック グリーン 4 (C. I. 42000) など、これらの塩基性染料のレーキ染料 (レーキ化剤) として、リルタンダステン酸、リンモノブデン酸、リルタンダステン酸、タンニル酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアニン化物、フェロシアニン化物など、C. I. ズルベント ブラック 3 (C. I. 26150)、ハンザイエロー-G (C. I. 11680)、C. I. モーランド ブラック 11、C. I. ビグメント ブラック 1等が挙げられる。

[0234] または、例えばベンゾルメルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩、アミノ基を含有するニル系ポリマー、アミノ基を含有する縮合系ポリマー等のポリアミド樹脂等が挙げられ、好ましくはニクロシン、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン系含窒素化合物、ポリアミド等が好ましく用いられる。

[0235] また、負荷電制剤の具体例としては、特公昭41-20153号、同42-27596号、同44-6397号、同45-26478号など記載されているモノアゾ染料の金属錯体、さらには特開昭50-13338号に記載されているニトロアミン酸及びその塩、例えばC. I. 14645などの染料、特昭55-42752号、特昭58-41508号、特昭58-7384号、特昭59-7385号などに記載されているサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸のZn, Al, Co, Cr, Fe等の金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン染料、ニトロ基、ハロゲン基を導入したスチレングリコマー、塩酸化パラフィン等を掛けることができる。特に分散性の面などから、一般式 [I] で表わされるアゾ系金属錯体や一般式 [II] で表わされる塩基性有機酸金属錯体が好ましい。

[0236] [化1]

にも影響を生じる。

[0228] 以上の製造方法によって得られた該トナー用樹脂組成物は、低分子量ワックス成分の分散性は言うまでもなく、低分子量重合体と高分子重合体の相溶性に優れ、従来の方法と比較して、大幅な改善がなされる。

[0229] 本発明に係るトナーに含まれる樹脂組成物の品質をガラス転移温度 (T_g) は50～70℃になるように調整される。T_gが50℃より低いと高温雰囲気下での現像剤の劣化や加熱定着時のオフセットの原因となる。また、70℃を超えると定着性全般に悪影響を及ぼす。

[0230] 本発明において樹脂のT_gは示差分析測定装置 (DSC測定装置)、DSC-7 (パーキンエルマー社製) を用いて測定した。

[0231] 測定試料は5～20mg、厚しくは10mgを精密に秤量する。これをアルミパンに入れ、リフレックスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30℃～200℃の間で、昇温速度10℃/分で常温度域で測定を行う。この昇温過程で、温度40～100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の値と示差熱曲線との交点とした。

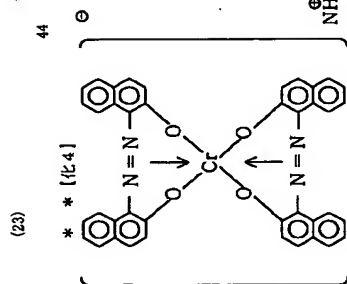
[0232] 本発明のトナーにおいては揮発安定性、現像性向上のため、荷電制剤を添加することが好ましい。

[0233] 正荷電制剤の具体例としては、一般にニクロシン、炭素数2～16のアルキル基を含むアジン系染料 (特公昭42-1627号公報)、塩基性染料 (例えばC. I. ベーシック イエロー 2 (C. I. 41000)、C. I. ベーシック イエロー 3 (C. I. 41000)、C. I. ベーシック レッド 1 (C. I. 45160)、C. I. ベーシック レッド 9 (C. I. 42500)、C. I. ベーシック バイオレット 1 (C. I. 42535)、C. I. ベーシック バイオレット 3 (C. I. 42555)、C. I. ベーシック バイオレット 10 (C. I. 45170)、C. I. ベーシック バイオレット 14 (C. I. 42510)、C. I. ベーシック ブルー 1 (C. I. 42025)、C. I. ベーシック ブルー 3 (C. I. 51005)、C. I. ベーシック ブルー 5 (C. I. 42140)、C. I. ベーシック ブルー 7 (C. I. 4

43

[0240]

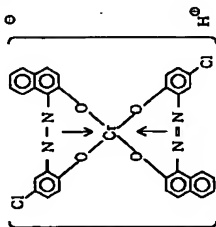
錯体 [I] -1



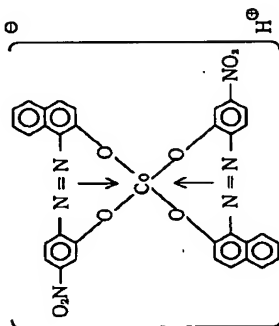
[0241]

[化5]

錯体 [I] -2

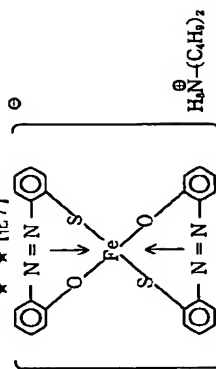


錯体 [I] -3



[0243]

錯体 [I] -4

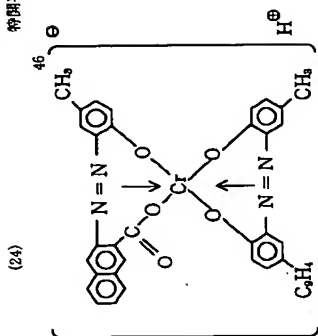


[0244]

[化8]

45

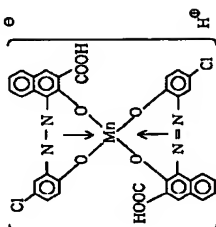
錯体 [I] -5



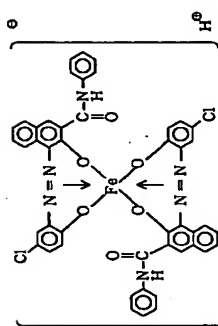
[0245]

[化9]

錯体 [I] -6

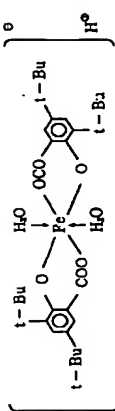


錯体 [I] -7



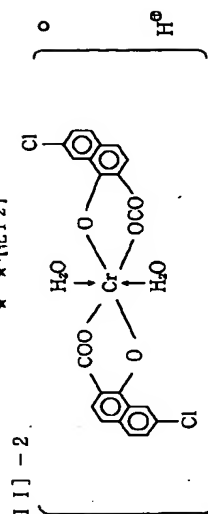
[0247]

錯体 [I] -1



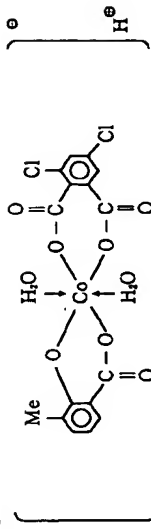
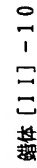
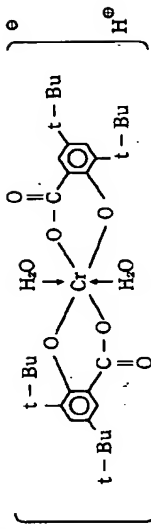
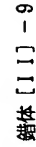
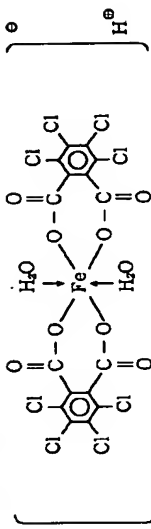
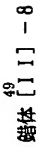
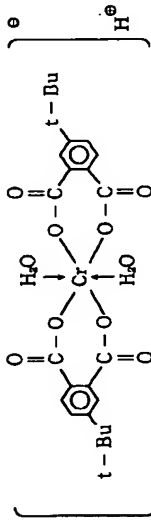
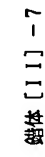
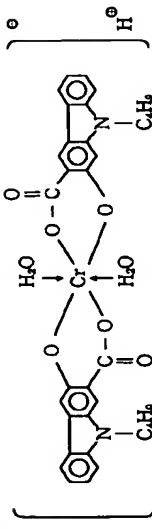
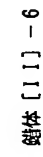
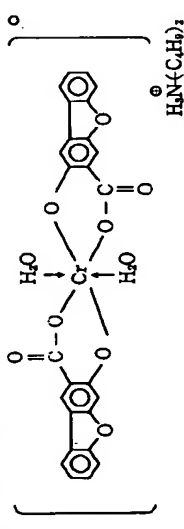
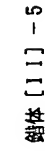
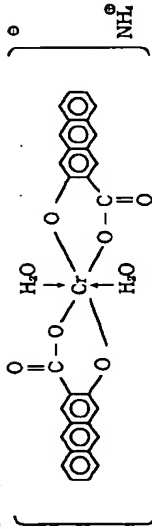
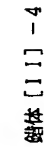
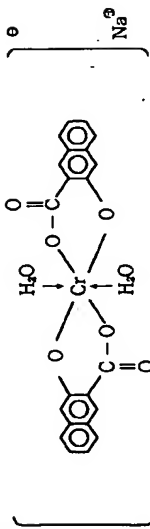
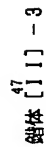
[0248]

錯体 [I] -2



[0249]

[化13]



【0257】これらの金属錯体は、単独でも或いは2種以上を組み合わせて用いることが可能である。

【0258】上配金属結体を荷電制御層として用いる場合には、添加量は上述した様に良好な導電率を保持しつつ、上配荷電制御層による現像スリープ基面の汚染により現像の低下及び結着安定性の低下といった弊害を最小限に抑えるために、結着安定性100重量部に対して、0.1～5重量部の添加量が好ましい。

【0259】また、本発明の磁性トナーには、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、無機微粉体または水溶性無機微粉体が配合されることが好ましい。例えば、シリカ微粉体あるいは、酸化チタン微粉体を单独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0260】本発明に用いられるシリカ微粉はケイ酸ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる「気相シリカ」と称される超微細シリカ及び超微細シリカ等から製造される超微細シリカの面水がガラス等から製造される超微細シリカの方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシリanol基が少なく、製造経路のない超微細シリカの方が好ましい。

〔0261〕さらに本発明に用いるシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するに
は、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ
素化合物などで化学的に処理することによって付与され
る。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸

原相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコーンオイルの如き有機ケイ酸化合物で処理する方法が挙げられる。

【0462】 疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、ジメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエーシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジジメチルクロロシラン、ブタジメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、トリクロロシラン、トリメチルシリルメチルクロロシラン、トリアルコシラン、トリメチルジメチルクロロシラン、トリメチルシリルクロロシラン、トリメチルシリルアクリレート、ヒニルジクロロシラン、ジメチルジメチルクロロシラン、ジメチルエーシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルデトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルデトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【0263】有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ30～1,000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコ

[illegible]

【0294】磁性酸化鉄粒子の表面被覆処理の実施の粒子表面を酸シトル化剤で被覆処理を施し、本発明の磁性粒子粉末(A)を得た。

磁性酸化鉄粒子 (a) の表面状態処理の実験例
磁性酸化鉄粒子 (a) 10.0 mg 塩酸とシリル化剤として
ジメチルトリメトキシシラン 0.3 重当量をシンプンソ
ン・シンプンソントリートメントで、50~60℃の温度範囲で
4.5 分間加熱することにより、磁性酸化鉄粒子 (a)
50

【0296】磁性酸化鉄粒子 (b) ~ (m) の表面被覆

【0297】この時の主要製造条件と得られた磁性粒子粉末の諸特性を表2に示す。

[0298]

※ 本発明の磁性粒子粉末 (B) は、多性を種々変化する。

~(M)を得た。

磁石粉特性	処理後の粉体特性	BET 比表面積 (m ² /g)	時間 (分)	温度 (℃)	装置	反応性を有する表面改良剤		磁石粉		磁石粉特性
						添加量 (重量部)	種類	磁石粉特性	磁石粉特性	
(A)	(a)	9.9	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	0.3	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(A)	(a)	1.13
(B)	(b)	14.3	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	0.3	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(B)	(b)	1.15
(C)	(c)	8.2	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	0.3	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(C)	(c)	1.03
(D)	(d)	9.7	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	0.3	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(D)	(d)	0.89
(E-1)	(e)	9.0	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	0.3	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(E-1)	(e)	1.08
(E-2)	(e)	9.3	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	0.08	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(E-2)	(e)	1.10
(E-3)	(e)	8.0	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	2.0	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(E-3)	(e)	1.20
(E-4)	(e)	8.9	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	0.3	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(E-4)	(e)	1.15
(E-5)	(e)	9.2	45	30	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	0.3	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(E-5)	(e)	1.09
(F)	(f)	9.1	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	0.3	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(F)	(f)	1.16
(G)	(g)	10.9	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	0.3	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(G)	(g)	1.18
(H)	(h)	14.8	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	1.0	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(H)	(h)	0.95
(I-1)	(i)	14.0	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	1.0	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(I-1)	(i)	1.04
(I-2)	(i)	14.3	5	25~30	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	1.0	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(I-2)	(i)	0.85
(J)	(j)	6.5	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	1.0	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(J)	(j)	1.08
(K)	(k)	19.5	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	1.0	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(K)	(k)	0.69
(L)	(l)	21.0	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	1.0	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(L)	(l)	0.77
(M)	(m)	9.4	45	50~60	ｼﾝﾁﾔﾝ・ｼﾞｬﾝｸﾞﾙ-ﾌﾞ	1.0	ｼﾝﾁﾔﾝ(99.19.14.93.97)	(M)	(m)	1.16

【0299】次に、本発明に用いられるワックス成分の内容量をDSCの測定結果、及びGPCの測定結果と共に50【0300】すなわち、C₅₀の高級アルコールを75wt

1%含有するポリエチレンワックス<A>、C₃₀の高級アルコールを6wt%含有するポリプロピレンワックス、C₅₀の高級脂肪族炭を6wt%含有するポリエチレンワックス<C>、アーク法より合成された炭化水素を分別する*
 *ことにより得られたワックス<A>、C₃₀の高級アルコールを6wt%含有するポリプロピレンワックス、C₅₀の高級脂肪族炭を6wt%含有するポリエチレンワックス<C>、アーク法より合成された炭化水素を分別することにより得られたワックス<D>、
 1%含有するポリエチレンワックス<A>、C₃₀の高級アルコールを6wt%含有するポリプロピレンワックス、C₅₀の高級脂肪族炭を6wt%含有するポリエチレンワックス<C>、アーク法より合成された炭化水素を分別することにより得られたワックス<D>である。
 [0301]

化水素を分別することにより得られたワックス<D>、
 1%含有するポリエチレンワックス<A>、C₃₀の高級アルコールを6wt%含有するポリプロピレンワックス、C₅₀の高級脂肪族炭を6wt%含有するポリエチレンワックス<C>、アーク法より合成された炭化水素を分別することにより得られたワックス<D>である。
 [0301]

ワックス成分の内容、及び、DSC/GPCの測定結果

ワックス成分	DSCデータ		GPCデータ		内容
	融点 (℃)	昇温時 最大吸熱 ピーク温度 (℃)	Mw	Mn	
<A>	99	96	3 870	440	1.98
	78	74	520	240	2.17
<C>	106	97	910	340	2.68
<D>	111	115	4 1300	990	1.31
<E>	120	127	2050	1350	1.51
<a>	68	64	4 400	180	2.22
	125	113	3200	750	4.27
<c>	140	100	7100	170	4.18

[0302] [結着樹脂の製造例] 本発明の水性トナー

に好適な結着樹脂 (樹脂組成物) の製造例を述べる。

[0303] 樹脂組成物の製造例1

低分子重合体 (L-1) の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、

密封し、200℃まで昇温させた。

[0304] 同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレン87重量部、アクリル酸-n-ブチル13重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキシド2重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、減圧下で乾燥させ、得られた低分子重合体 (L-1) を分析したところ、Mw=8, 500, Mn=4, 300, P

Mw=7, 000, Tg=60℃であった。

50 重合体 (H-1) の樹脂 (AV=8, 0) の2倍当量の

[0306] 高分子重合体 (H-1) の合成

4つガラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン68重量部、アクリル酸-n-ブチル27重量部、マレイン酸モノブチル5重量部、ジニルベンゼン部、マレイン酸モノブチル5重量部、及び、2-tert-ブチルパーオキシド2重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、減圧下で乾燥させ、得られた低分子重合体 (L-1) を分析したところ、Mw=8, 500, Mn=4, 300, P

Mw=7, 000, Tg=60℃であった。

50 重合体 (H-1) の樹脂 (AV=8, 0) の2倍当量の

低分子重合体 (L-1) の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、減圧下で乾燥させ、得られた低分子重合体 (L-1) を分析したところ、Mw=8, 500, Mn=4, 300, P

Mw=7, 000, Tg=60℃であった。

50 重合体 (H-1) の樹脂 (AV=8, 0) の2倍当量の

低分子重合体 (L-1) の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、減圧下で乾燥させ、得られた低分子重合体 (L-1) を分析したところ、Mw=8, 500, Mn=4, 300, P

Mw=7, 000, Tg=60℃であった。

50 重合体 (H-1) の樹脂 (AV=8, 0) の2倍当量の

低分子重合体 (L-1) の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、減圧下で乾燥させ、得られた低分子重合体 (L-1) を分析したところ、Mw=8, 500, Mn=4, 300, P

Mw=7, 000, Tg=60℃であった。

50 重合体 (H-1) の樹脂 (AV=8, 0) の2倍当量の

NaOH水溶液を投入し、2時間攪拌を行った。

[0309] 高分子重合体 (H-1) を識別し、水

洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=180万、Mn=11万、PMw=120万、Tg=60℃であ

った。

[0310] バインダーの製造

4つガラスコ内に、キシレン100重量部、上記高

分子重合体 (H-1) 30重量部、前記ワックス成分

A (代表される構造式がCH₃(CH₂)₄₈CH₂OHで

表される高級アルコール系ワックス) 7重量部とを投入し、昇温して還流下で攪拌し、予備溶解を行う。この

状態で12時間保持した後、高分子重合体 (H-1) と

ワックス成分Aとの均一な予備溶解液 (Y-1) を得

た。この予備溶解液中の固形分のTgは55℃であ

った。

[0311] 上記予備溶解液 (Y-1) と低分子重合

体 (L-1) の均一溶液280重量部を還流下で混合

した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後

粉してトナー用樹脂組成物 (I) を得た。樹脂組成物

(I) の分子量を測定したところ、7, 000と115

万にピークを有し、Mw/Mnは49, Tgは57℃で

あった。

[0312] また、樹脂組成物 (I) の揮発成分量

は、0.13重量%、残留キシレン量は990ppm、

未反応スチレン量は80ppmであった。

[0313] 更に、この樹脂組成物の薄片をポドマイ

クロスコープ (ワイルソン社製) で観察したところ、再

結塊もなく非常に良好な分散が確認された。

[0314] 樹脂組成物の製造例2

バインダーの製造

4つガラスコ内に、キシレン100重量部、上記高

分子重合体 (H-1) 30重量部を投入し、昇温して還

流下で12時間攪拌し、高分子重合体 (H-1) の均

一な溶解液を得た。

[0315] 上記溶解液を上記低分子重合体 (L-

1) の均一溶液280重量部と還流下で混合した後、溶

剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕してト

ナー用樹脂組成物 (II) を得た。

[0316] 樹脂組成物 (II) の分子量を測定した

ところ、7, 000と105万にピークを有し、Mw/

Mnは49, Tgは60℃であった。

[0317] また、樹脂組成物 (II) の揮発成分量

は、0.22重量%、残留キシレン量は1, 700pp

m、未反応スチレン量は300ppmであった。

[0318] 樹脂組成物の製造例3

低分子重合体 (L-2) の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投

入し、攪拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、

密封し、200℃まで昇温させた。

[0319] 同温度で加圧還流状態を保ちながらスチ

レン70重量部とジ-tert-ブチルパーオキシド2重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、減圧下で乾燥させ、得られた低分子重合体 (L-2) を分析したところ、Mw=3, 500, Mn=2, 500, P

Mw=7, 000, Tg=60℃であった。

ン70重量部とジ-tert-ブチルパーオキシド2重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、減圧下で乾燥させ、得られた低分子重合体 (L-2) を分析したところ、Mw=3, 500, Mn=2, 500, P

Mw=7, 000, Tg=60℃であった。

[0321] 高分子重合体 (H-2) の合成

4つガラスコ内に脱気水180重量部とポリビニル

アルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、ス

チレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量

部、ジニルベンゼン0.001重量部、及び、1, 1-

-ビス (ジ-tert-ブチルパーオキシド) 3, 3, 5-

-トリメチルシクロヘキサン (10時間半減期温度: 9

0℃) 0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とし

た。

[0322] フラスコ内に充分に加熱で置換した後、8

5℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間

保持した後、ベンジアルパーオキシド (10時間半減

期温度: 72℃) 0.1重量部を追加添加した。更に、

12時間保持して重合を完了した。

[0323] 高分子重合体 (H-2) を識別し、水

洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=160万、Mn=15万、PMw=80万、Tg=60℃であ

った。

[0324] バインダーの製造

前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子重合体

(H-2) の溶解液を調製し、低分子重合体 (L-

2) 溶液280重量部と還流下で混合した後、溶剤を留

去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕してトナー用

樹脂組成物 (III) を得た。

[0325] 樹脂組成物 (III) の分子量を測定し

たところ、3, 100と81万にピークを有し、Mw/

Mnは49, Tgは58℃であった。

[0326] また、樹脂組成物 (III) の揮発成分

量は、0.27重量%、残留キシレン量は1, 900p

pm、未反応スチレン量は390ppmであった。

[0327] 樹脂組成物の製造例4

バインダーの製造

4つガラスコ内にキシレン300重量部を投入し、攪

拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、還流温

度まで昇温させた。

[0328] 同温度で還流状態を保ちながらスチレン4

重量部、アクリル酸-n-ブチル6重量部、及び、

1, 1-ビス (ジ-tert-ブチルパーオキシド) 3,

3, 5-トリメチルシクロヘキサン2重量部の混合液を

3時間かけて滴下した後、2時間重合させた。その後、

新たにスチレン20重量部、アクリル酸-n-ブチル5

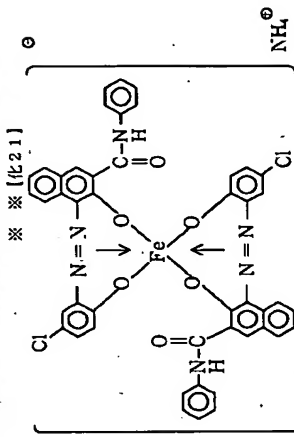
重量部、更に、tert-ブチルパーオキシド2-エチ

ルヘキサン/エート3重量部を添加し、追加重合を行

った。

- 後、溶剤を留去し、得られた樹脂を乾燥、固化後粉砕してトナー用樹脂組成物 (I V) を得た。
- [0329] トナー用樹脂組成物 (I V) を分析したところ、25.000にピークを有し、1.6万にショルダーを形成し、 M_w/M_n は1.7、 T_g は60°Cであった。
- [0330] また、樹脂組成物 (I V) の揮発成分は、0.39重量%、残留キシレン量は2.700ppm、未反応スチレン量は900ppmであった。
- [0331] 樹脂組成物の製造例5
- バインダーの製造**
- 4つフロラスコ内に脱気水300重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、前記低分子量重合体 (L-2) 40重量部、スチレン75重量部、アクリル酸-n-ブチル24重量部、ジビニルベンゼン11重量部、及び、ペンゾイルパーオキサイド4重量部の混合液を加え、撹拌し懸濁液とした。
- [0332] フラスコ内に充分に撹拌で懸濁した後、86°Cまで昇温して、重合を開始した。同温度に20時間保持し、パール状の樹脂組成物 (V) を得た。
- [0333] 樹脂組成物 (V) の分子量を測定したところ、3.000にピークを有し、1.1万にショルダーを形成し、 M_w/M_n は2.3、 T_g は63°Cであった。
- [0334] また、樹脂組成物 (V) の揮発成分は0.5重量%であったため、水蒸気蒸留と減圧乾燥を繰り返して、揮発成分が0.04重量%、未反応スチレン60ppm、ペンゾイルパーオキサイド量は30ppmにした。
- [0335] 樹脂組成物の製造例6
- 低分子量重合体 (L-3) の合成**
- スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部と以下の他は前述の製造例3：低分子量重合体 (L-2) の合成と同様にして、低分子量重合体 (L-3) を得た。
- [0336] この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体 (L-3) を分析したところ、 $M_w=35$ 、 0.00 、 $M_n=20$ 、 0.00 、 $PMW=30$ 、 0.00 、 $T_g=58^\circ C$ であった。
- [0337] 高分子量重合体 (H-3) の合成
- 4つフロラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ペンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、撹拌し懸濁液とした。
- [0346] フラスコ内に充分に撹拌で懸濁した後、80°Cまで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間保持して重合を完了した。
- [0347] 樹脂組成物 (H-4) を識別し、水素、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=70$ 万、 $M_n=30$ 万、 $PMW=40$ 万、 $T_g=60^\circ C$ であった。
- [0348] バインダーの製造
- 4つフロラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子量重合体 (L-1) 70重量部、高分子量重合体 (H-3) 30重量部を投入し、昇温して減圧下12時間撹拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を乾燥、固化後粉砕して樹脂組成物 (i i) を得た。
- [0349] 樹脂組成物 (i i) の分子量を測定したところ、30.600と30.000にピークを有し、 M_w/M_n は30、 T_g は60°Cであった。
- [0350] また、樹脂組成物 (i i) の揮発成分は、0.37重量%、残留キシレン量は2.400ppm、未反応スチレン量は550ppmであった。
- [0351] 樹脂組成物の製造例8
- 高分子量重合体 (H-5) の合成**
- 4つフロラスコ内に脱気水180重量部とポリビニル

- ルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ペンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、撹拌し懸濁液とした。
- [0352] フラスコ内に充分に撹拌で懸濁した後、80°Cまで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間保持して重合を完了した。
- [0353] 樹脂組成物 (H-5) を識別し、水素、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=96$ 万、 $M_n=5$ 万、 $PMW=60$ 万、 $T_g=60^\circ C$ であった。
- [0354] バインダーの製造
- 4つフロラスコ内に、トルエン900重量部、上記高分子量重合体 (H-5) 150重量部、及び、前記フック成分a (代表される構造式が $CH_3(CH_2)_{18}CH_2OH$ で表される高級アルコール系フックス) 90重量部を投入し、撹拌しながらフラスコ内に充分に撹拌で懸濁
- トナーの製造例1**
- ・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末 (d) 100重量部
 - ・樹脂組成物の製造例1で得られた樹脂組成物 (i) 100重量部
 - ・負荷電性制御剤 (下記構造式で示されるモノアゾ系炭素) 2重量部
- ※ [化21]



[0360]

- [0361] 上記混合物を、130°Cに加熱された二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した樹脂物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた微粉砕物を固定型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄工業社製エルボジェット分級機) で粗粉及び粗粉を同時に微粉に分離除去して微粉平均粒径 (D_{50}) が5.4 μm である負荷電性磁性トナー分級粉を得た。また、個数密度分布における3.17 μm 以下の粒子の存在割合 (N) は2.2%であった。
- [0362] この磁性トナー分級粉100重量部と、ジメチルジクロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラン処理し、次いでジメチルシリコーンオイル処理を行った加水性シリカ微粉 (BET300 m^2/g) 1.5重量部をベンゾニルパーオキサイドで乾式混合して、本発明の磁性トナー (1) を調製した。磁性トナーの空隙率
- は0.62であった。
- [0363] 磁性トナー (1) を分析したところ、 $P_{10}M_w=7000$ 、 $P_{90}M_w=88$ 万、分子量1000以下の面積% = 7.0%、分子量100万以下の面積% = 15.6%であった。また、THF不溶分 = 1.5重量%で、揮発成分の含有量 = 0.016重量%であった。
- [0364] トナー製造例2、3、並びに、比較製造例1
- 分級時の製造条件を要する以外、前記トナーの製造例1と同様にして本発明の磁性トナー (2)、(3)、並びに、比較用磁性トナー (33) を調製した。
- [0365] 上記で得られた磁性トナー (1) ~ (3)、及び、比較用磁性トナー (33) の処方内容と特性を表4にまとめる。
- [表4]

トナーの処方内容、及び、諸特性

トナー No.	磁性粒子粉末	樹脂組成物	ワックス成分	粒度分布		空隙率
				質量平均径 D ₅₀ (μm)	3.17 μm 以下の存在割合 (%)	
製造例 1	(1)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.4	22	0.52
製造例 2	(2)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.5	22	0.52
製造例 3	(3)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.4	22	0.52
比較例 1	(4)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.4	22	0.52

【0367】トナーの製造例 4~21

前記磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末

(A) ~ (M) を用いた以外、前記のトナー製造例 1 と

同様にして本発明の磁性トナー (4) ~ (21) を調製した。

トナーの処方内容、及び、諸特性

トナー No.	磁性粒子粉末	樹脂組成物	ワックス成分	粒度分布		空隙率
				質量平均径 D ₅₀ (μm)	3.17 μm 以下の存在割合 (%)	
製造例 4	(4)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.4	22	0.52
製造例 5	(5)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.5	19	0.53
製造例 6	(6)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.6	17	0.59
製造例 7	(7)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.5	20	0.54
製造例 8	(8)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.7	22	0.53
製造例 9	(9)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.6	21	0.51
製造例 10	(10)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.4	23	0.59
製造例 11	(11)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.7	22	0.50
製造例 12	(12)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.8	24	0.52
製造例 13	(13)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.9	25	0.56
製造例 14	(14)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.8	24	0.68
製造例 15	(15)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.9	27	0.67
製造例 16	(16)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.8	17	0.58
製造例 17	(17)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.6	18	0.59
製造例 18	(18)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.8	19	0.59
製造例 19	(19)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.8	20	0.51
製造例 20	(20)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	6.2	20	0.50
製造例 21	(21)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	6.1	21	0.51

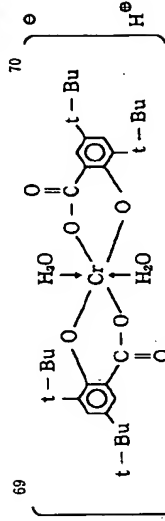
【0370】

トナーの製造例 22

- ・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末
- ・樹脂組成物の製造例 2 で得られた樹脂組成物 (11)
- ・前記表 3 のワックス成分 <A>
- ・負荷電性制御剤 (下記構造式で示されるサリチル酸系錯体)

【0371】

50 【化22】



【0372】上記混合物を前記トナーの製造例 1 と同様

にして、重量平均径 (D₅₀) 5.5 μm の磁性トナー分

散粉を得た。また、個数粒度分布における 3.17 μm

以下の粒子の存在割合 (N) は 18% であった。

【0373】磁性トナー分散粉 100 重量部とジメチ

ルジクロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラン

処理し、次いでジメチルシリコーンオイル処理を行った

疎水性シリカ微粉体 (BET 200 m²/g) 1.5 重

量部とソープフリー重合により得られたステレン-ア

クリル系微粉体 (平均粒径 0.05 μm) 0.03 重量部

とをベンジエミルキサーで乾式混合して、本発明の磁性

トナー (22) を調製した。磁性トナー (22) の空*

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー No.	磁性粒子粉末	樹脂組成物	ワックス成分	分子重量分布		空隙率	粒度分布	
				質量平均径 D ₅₀ (μm)	3.17 μm 以下の存在割合 (%)		質量平均径 D ₅₀ (μm)	3.17 μm 以下の存在割合 (%)
製造例 11	(22)	(1)	<A>	7000	7.0	12.0	1.0	0.020
製造例 12	(23)	(1)		7000	7.0	12.4	1.2	0.044
製造例 13	(24)	(1)	<C>	7000	7.0	13.8	1.5	0.094
製造例 14	(25)	(1)	<A>	3000	13.7	3.9	1.8	0.093
製造例 15	(26)	(1)	<D>	3000	13.5	3.7	1.4	0.080
製造例 16	(27)	(1)	<E>	25000	3.3	1.2	2.3	0.093
製造例 17	(28)	(1)	<F>	1827	8.8	23.6	4.0	0.014
製造例 18	(29)	(1)	<G>	30000	2.7	2.4	0	0.130
製造例 19	(30)	(1)	<H>	10000	7.5	0.8	0	0.095
製造例 20	(31)	(1)	<I>	10000	8.5	0	0	0.048
製造例 21	(32)	(1)	<J>	20000	17.0	5.6	1.7	0.098

P.M.W.: 低分子量領域でのピーク分子重
P.M.W.: 高分子量領域でのピーク分子重

【0377】【現像スリーブの製造例、並びに、比較例 40

造例】本発明の画像形成方法に用いられるトナー担持

体 (現像スリーブ) の製造例について述べる。

【0378】現像スリーブの製造例 1~4

ケイ素、鉄、マンガン等が微量含有されたアルミニウム

合金の板状から酸処理し、こき法 (Drawing & I

roning 法) によりアルミニウム製のスリーブを作

製した。この際、こき工程でのダイスの速度、表面粗

さ、形状と潤滑油のグレードを種々変えることで、表面

粗さ形状の異なる現像スリーブ 1~4 を得た。

【0381】

【表 7】

【0379】現像スリーブの比較製造例

上記現像スリーブの製造例 4 で得られた現像スリーブ 4

の表面をサンドペーパー法により追加加工し、比較用現像

スリーブを得た。

【0380】前、上記現像スリーブの製造例 1~4、並び

びに、比較製造例で得られた現像スリーブ 1~4、並び

に、比較用現像スリーブの異なる表面粗さ形状を表 7 に

まとめる。

【0381】

【表 7】

71 現像スリープの表面粗さ形状

	現像スリープ No.	中心平均粗さ Ra (μm)	表面の面積 占有率 (%)	平均ピッチ λ (μm)	十点平均粗さ Rz (μm)
実施例1	現像スリープ1	0.23	78	196.6	2.0
実施例2	現像スリープ2	0.46	48	133.0	3.6
実施例3	現像スリープ3	0.79	20	62.0	6.8
実施例4	現像スリープ4	1.47	6	1.2	12.9
比較例1	比較用基板1	1.62	3	0.3	1.6

【0382】【実施例、並びに、比較例】本実施例では、所定のレーザビームプリンターLBPP-PX、並びに、LBPP-EX（共にキヤノン社製）を以下に示すように改造し、評価定して用いた。

【0383】実施例1〜3、並びに、比較例1

評価法として、LBPP-PXを改造して用いた。即ち、図9において、一次帯電ローラ11としてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラ（直径12mm、当接圧50g/cm）を使用し、静電増倍増倍体上にレーザ露光（600dpi）により増倍電位 $V_0 = -600V$ 、明電位 $V_1 = -150V$ を形成した。

【0384】トナー増倍体16としてスリープ製造例3の現像スリープ3を使用し、次いで、露光ドラム10（直径24mm）と現像スリープ3との間隙（S-D間）を300μmとし現像極800ガウス、トナー増倍材として厚み1.0mm、自由長10mmのクレタングダム製プレート18を6g/cmの熱圧で当接させた。現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -40V$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1200V$ 、周波数1800Hzを用いた。

【0385】また、加熱定着装置Hの、加熱体21の検出端子21dの表面温度は130℃、加熱体21〜シリコンゴムの増倍体を下層に有するスポンジ加圧ローラ23間の絶圧は4kg、加圧ローラとフィルムのニップロは4mmとし、定着フィルム22には、転写材との接触面にPTFE（高分子量タイプ）に導電性物質を分散させた低抵抗の増倍層を有する厚さ40μmの増倍層が

リミッドフィルムを使用した。

【0386】以上の設定条件で、常温常湿（25℃、60%RH）、低温低湿（15℃、10%RH）及び、高温高湿（30℃、80%RH）環境下、6枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度で、前記トナーの製造例1〜3、並びに、比較製造例1で得られた磁性トナー（1）〜（3）、及び、比較用磁性トナー（33）の各々を逐次増倍しながら連続モード（すなわち、現像を休止させることなく、トナーの消費を促進させるモード）でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0387】また、同時に、用いた画像形成装置と上記現像剤とのマウンティングについて評価した。

【0388】実施例4、5並びに、比較例2、3 弾性ブレードの自由長を種々変えることにより、現像スリープ上のトナーコート量を調整した後、現像スリープの静電増倍増倍体面との移動速度比を変更した以外、前記実施例1と同様に評価した。

【0389】以上の評価結果を表8、9にまとめる。

【0390】実施例6〜23

前記のトナー製造例4〜21で得られた磁性トナー（4）〜（21）を用いた以外、前記実施例1と同様に評価した。

【0391】以上の評価結果を表10、11にまとめる。

【0392】

【表8】

73 74 フリーントラップ画像評価結果

	トナー	常速	常速	低速	低速	高速	高速
	トナーNo.	トナーコート量w/p	スリーストラス移動速度比	現像スリープ	スリーストラス移動速度比	スリーストラス移動速度比	スリーストラス移動速度比
実施例1	(1)	0.46	1.15	◎	◎	◎	◎
実施例2	(2)	0.55	1.15	○	○	○	○
実施例3	(3)	0.40	1.15	○	○	○	○
実施例4	(1)	0.22	3.00	◎	◎	◎	◎
実施例5	(1)	0.79	1.07	○	○	○	○
比較例1	(33)	0.66	1.15	△	△	△	△
比較例2	(1)	0.13	6.00	△	△	△	△
比較例3	(1)	0.95	0.90	△	△	△	△

【0393】

* * * 【表9】 画像形成装置マウンティング評価結果

	トナーNo.	スリーストラス移動速度比	現像スリープ	スリーストラス移動速度比	スリーストラス移動速度比	スリーストラス移動速度比
実施例1	(1)	0.46	1.15	◎	◎	◎
実施例2	(2)	0.55	1.15	○	○	○
実施例3	(3)	0.40	1.15	○	○	○
実施例4	(1)	0.22	3.00	◎	◎	◎
実施例5	(1)	0.79	1.07	○	○	○
比較例1	(33)	0.66	1.15	△	△	△
比較例2	(1)	0.13	6.00	△	△	△
比較例3	(1)	0.95	0.90	△	△	△

【0394】

【表10】

79 フ リ ン ト ア ウ ト 画 像 評 価 結 果

No.	No.	常 温 常 照				低 照 低 照				高 照 高 照			
		画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量
比較例1	(22)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
比較例2	(22)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
比較例3	(22)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
比較例4	(22)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29

[0405]

【表15】 画像形成装置とのマッチング評価結果

No.	No.	トナー		画 像 質 量
		コート層	コート層	
比較例35	(22)	0.29	0.29	0.29
比較例36	(22)	0.55	0.55	0.55
比較例37	(22)	0.70	0.70	0.70
比較例4	(22)	1.10	1.10	1.10

* [0406] 実施例38, 39

* 評価機として、上記の実施例24で用いたLBP-EXの改造機に図3のようなニューズ機構を取り付け、前記のトナーの製造例22, 25で得られた磁性トナー(2)と(25)を用いて同様に評価を行った。
[0407] 以上の評価結果を表16, 17にまとめる。

20 [0408]

[表16]

ア リ ン ト ア ウ ト 画 像 評 価 結 果

No.	No.	常 温 常 照				低 照 低 照				高 照 高 照			
		画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量
比較例35	(22)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
比較例36	(22)	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
比較例37	(22)	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
比較例4	(22)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10

[0409]

※ [表17] 画像形成装置 マッチング 評価結果

No.	No.	トナー		画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量
		コート層	コート層						
比較例38	(22)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
比較例39	(25)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30

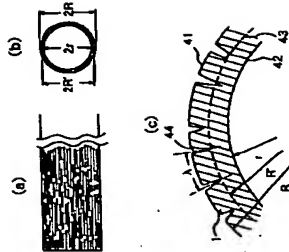
[0410] 本発明の実施例、並びに、比較例中に記載した。尚、画像形成装置は「マクベス反射率測定機」(マクベス社製)を用いて、原稿紙が0.00の白地部分のブリンタウト画像に対する相対濃度を測定した。
[0411] [ブリンタウト画像評価]
<1>画像濃度
通常の複写機用感光紙(75g/m²)に所定の枚数のブリンタウトを貼付した時の画像濃度時により評価 50 △:実用可 (1.00以上, 1.35未満)

(42)

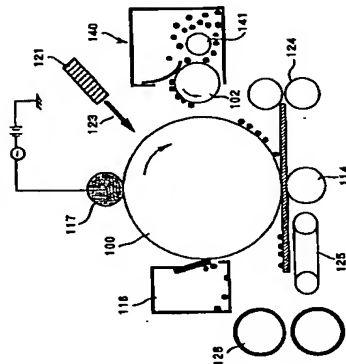
81

(%)で評価した。
[0424] ◎:非常に良好 (5%未満)
○:良好 (5%以上, 10%未満)
△:実用可 (10%以上, 20%未満)
×:実用不可 (20%以上)
[0425] <9>耐オフセット性
耐オフセット性は、画像面積率5%のサンプル画像をブリンタウトし、3000枚後の画像上の汚れの程度により評価した。
10 [0426] ◎:非常に良好 (未発生), ○:良好 (ほとんど発生せず)
△:実用可 (ほとんど発生せず), ×:実用不可
[0427] [画像形成装置 マッチング評価]
<1>現像スリーブとのマッチング
(1) 現像スリーブ上のトナー層の様子 (ブリンタウト画像の発生の有無)
ブリンタウト1000枚目時に現像スリーブ上のトナー層の様子とブリンタウト画像への影響を目視で評価した。
20 [0428] ◎:非常に良好 (現像スリーブ上にトナーの塗布ムラがない)
○:良好 (軽微な塗布ムラが見られるが、画像への影響はない)
△:実用可 (塗布ムラが発生しているが、画像への影響は軽微であった)
×:実用不可 (著しい塗布ムラが発生し、画像に悪影響を与えている)
[0429] (2) 現像スリーブ表面の残留トナーの量
ブリンタウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とブリンタウト画像への影響を目視で評価した。
[0430] ◎:非常に良好 (未発生)
○:良好 (ほとんど発生せず)
△:実用可 (固着があるが、画像への影響が少な
い)
×:実用不可 (固着が多く、画像ムラを生じる)
[0431] <2>感光ドラムとのマッチング
感光体ドラム表面の残留トナーの固着の発生状況とブリンタウト画像への影響を目視で評価した。
[0432] ◎:非常に良好 (未発生)
○:良好 (わずかに僅かの発生が見られるが、画像への影響はない)
△:実用可 (固着や傷があるが、画像への影響が少な
い)
×:実用不可 (固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生
じる)
[0433] <3>定着装置とのマッチング
定着フィルム表面の様子を確認し、その耐久性を評価
した。

【図4】



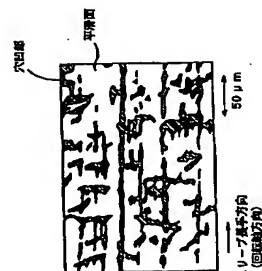
【図1】



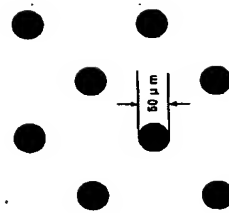
【図6】



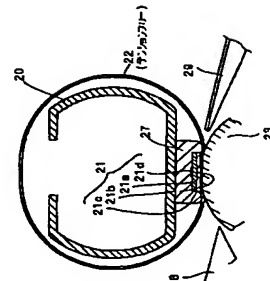
【図5】



【図12】



【図11】



る。
【図6】スリープ周方向 (a) と長手方向 (b) の表面粗さ形状の概略的説明図である。
【図7】斜り加工工程の説明図である。
【図8】しごき加工工程の説明図である。
【図9】本発明の実施例に用いた画像形成装置の概略的説明図である。
【図10】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。
【図11】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。
【図12】トナーの現象特性のチェックするための小径弧立ドットパターンの説明図である。
【図13】トナーの現象特性をチェックするためのチェックカー模様説明図である。
【図14】スリープゴーストの説明図である。
【図15】文字画像の中抜けの状態を示す模式図である。

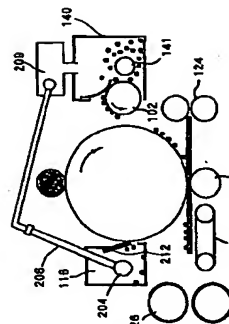
【符号の説明】

- 100 感光ドラム
- 102 現像スリープ (トナー相持体)
- 103 当接ブレード
- 104 マグネットローラー
- 114 転写ローラー
- 116 クリーナー
- 117 一次帯電ローラー
- 140 現像器
- 141 掻拌棒

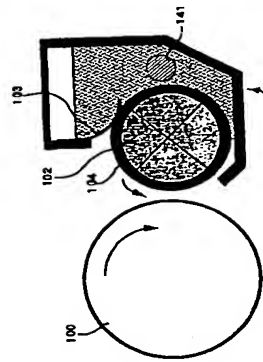
【0434】 (1) 表面性
プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や割れの発生の様子を目視で評価した。
【0435】 ◎：非常に良好 (未発生) ○：良好 (ほとんど発生せず)
△：実用可 X：実用不可
【0436】 (2) 残留トナーの固着状況
プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の残留トナーの固着状況を目視で評価した。
【0437】 ◎：非常に良好 (未発生) ○：良好 (ほとんど発生せず)
△：実用可 X：実用不可
【0438】
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、上記構成の画像形成装置を用いることで、高画質、高静電電位の定着現象を保持しつつ、環境安定性に優れた画像カブリや中抜け、更にはブロッカ現象やスリープゴースト現象の発生を未然に防ぎ、高品位な画像を長期にわたって形成することが出来る。

【図面の簡単な説明】
【図1】本発明に使用される画像形成装置の概略的説明図である。
【図2】図1の要部拡大図である。
【図3】未転写のトナーをリユースする画像形成装置の概略的説明図である。
【図4】本発明に使用されるトナー相持体の構成を示す概略的説明図である。
【図5】図4のトナー相持体の表面の概略的拡大図であ

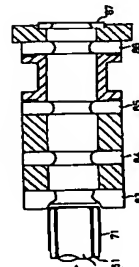
【図3】



【図2】



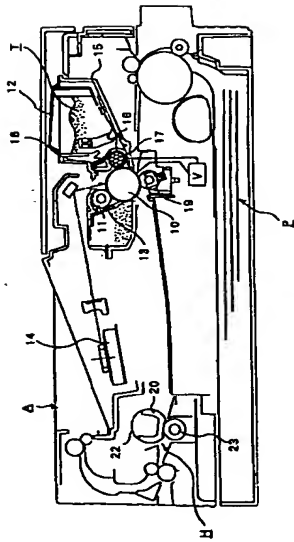
【図8】



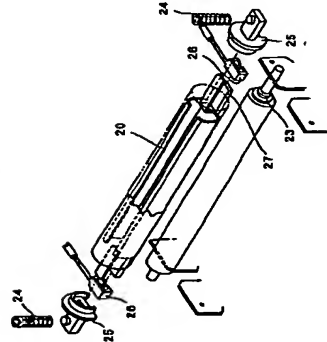
【図7】



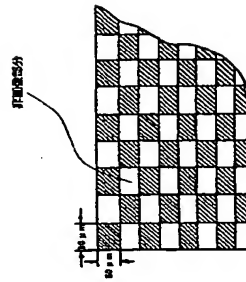
【図 9】



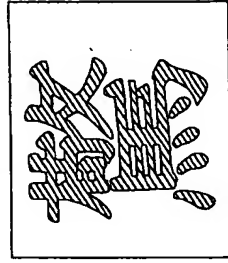
【図 10】



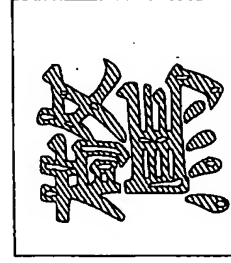
【図 13】



【図 16】



(a)



【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 8 月 9 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

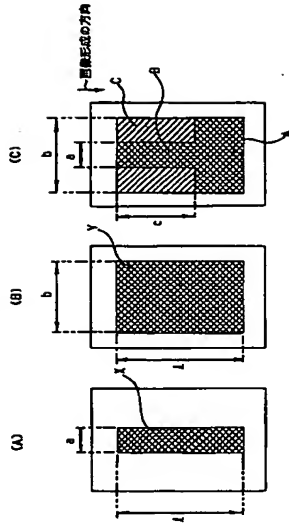
【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の目的】本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記録法の如き画像形成方法に関するものであ

【図 14】



(a)

性トナーを用いる現象方法として、トナー粒子の静電分極を利用した現象方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現象速度がおそい、現象画像の濃度が十分に得られていない等の問題点を有している。

[0007] 高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現象方法として、磁性トナー粒子相互の摩擦、磁性トナー粒子とスリフ等との摩擦等により磁性トナー粒子を摩擦帯電し、摩擦帯電を有する磁性トナーで静電像を現象する方法が知られている。しかしこれらの方法は、磁性トナー粒子と摩擦部材との接触面積が少なく、摩擦帯電が十分となり易い、帯電した磁性トナー粒子はスリフとの間のクレンジン力が増大しスリフ上で帯電し易い等の問題点を有している。

[0008] 特開昭55-18656号公報（対米特許No. 4,395,476及び4,473,627）において、上述の問題点を除去した新規なジョーキング現象方法が提案された。これはスリフ上に磁性トナーをきわめて薄く散布し、これを摩擦帯電し、次いでスリフ上の磁性トナー層を静電像に近接させて現象するものである。この方法は、磁性トナーをスリフ上にきわめて薄く散布することによりスリフと磁性トナーの接触する機会を増し、磁性トナーの十分な摩擦帯電を可能にしたこと、磁力によって磁性トナーを支持し、かつ磁石と磁性トナーを相対的に移動させることにより磁性トナー粒子相互の摩擦などとともにスリフと十分に摩擦させることによって優れた画像が得られるものである。

[0009] また、スリフ上のトナー層は静電像担持体と接触しないため、摩擦帯電担持体に安定な大量生産が容易であるものの、高速度に劣る有機体を用いた場合でも寿命が長く、高度化にも適応可能となる。このため、昨今では、上記の如き電子写真法を用いた機器として従来からの複写機以外にレーザービームリソグラフ（LBP）やレーザーフアクシミリ等で広く用いられている。

[0010] 特にプリンターやファクシミリで画像形成装置部分を小さくすることが望まれるため、一成分磁性トナーを用いた現象装置が使用されることが多い。

[0011] こうした中、上記の如きプリンターやファクシミリでは高解像度の要求も高まっている。例えば、当初200×300dpi (dot per inch)であった解像度が400×800dpi、更に1200dpiとなりつつある。また、複写機についても同様に、デジタル化による高機能化が進み、やはり高解像・高精細の現象方法が強く要求されつつある。

[0012] ところで、一成分現象方法は、現象時にトナーが粉状（一般には「墨立ち」と呼ばれている）となつて現象されるため、画像部材の解像度が縦方向に比べ横方向に悪くなり易く、また、ベタ黒画像に比べ消色画像が暗く、トナーの飛散量が多くなり、トナー消費量が增大する。

る。

[0002]

[発明の技術] 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特開昭42-23910号公報（米国特許第3,666,363号明細書）及び特開昭43-24748号公報（米国特許第4,071,361号明細書）等に記載されているごとく、多数の異なる現象方法が知られている。一般には光導電性物質を利用した現象方法が知られている。これらには光導電性物質を利用した現象方法をトナーで現象を行つて可視像とし、必要に応じて、紙のごとき基材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加圧転写などにより定着し、複写物またはプリントを得るものであり、更に感光体に転写されず、直接トナーは僅々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

[0003] 静電像をトナーを用いて可視像化する現象方法も種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、米国特許第2,618,565号明細書に記載されている磁気ブラシ法及び米国特許第2,221,776号明細書に記載されているパウダークラック法、フアープラシ法、液体現象法等、多数の現象方法が知られている。これらの現象方法において、特にトナー及びキャリアーを主体とする現象法を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現象法等が実用化されている。これらの方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが、反面キャリアーの劣化、トナーとキャリアーの間合の劣化と二成分現象法にまつる問題点を有する。

[0004] かかる問題点を解消するため、トナーのみよりなる一成分現象法を用いる現象方法が各々提案されている。中でも、磁性を有するトナー粒子よりなる現象法を用いる方法に優れたものが多い。

[0005] 米国特許第3,909,258号明細書には電気的に導電性を有する磁性トナーを用いて現象する方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性トナー担持体（例えば磁石スリフ）上に導電性トナーを支持し、これを静電像を有する静電像担持体に接触して現象するものである。この際、現象部において、磁石表面とスリフ表面の間にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリフより磁性トナー粒子に電荷が導かれ、静電像の画像部と磁性トナー粒子との間のクレンジン力によりトナー粒子が画像部に付着して現象される。この導電性磁性トナーを用いる現象方法は従来の二成分現象法にまつる問題点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、トナー画像を有する静電像担持体から普通紙等の最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

[0006] 静電的に転写することが可能な高抵抗の磁

出願公開EP-A187434)においては、ケイ酸塩を添加することで、磁性酸化鉄粒子の形状を球形に制御する提案がなされている。この方法で得られた磁性酸化鉄粒子は、粒径の制御のためにケイ酸塩を使用するため磁性酸化鉄粒子内部にケイ酸塩成分が多く分布し、磁性酸化鉄粒子表面におけるケイ酸塩成分の存在量が少なく、磁性トナーの流動性改良が十分となり、スリフにおいて、[0002] 特開昭61-34070号公報においては、四酸化鉄への酸化反応中にヒドロキシ酸塩溶液を添加して四酸化鉄を製造する方法が提案されている。この方法による四酸化鉄粒子は、表面近所にSi元素を有するもの、Si元素が四酸化鉄粒子表面近所に存在して存在し、表面が平滑のごとき機械的衝撃に対し弱いという問題点を有している。

[0021] 本発明者らは、以上の問題点を解決すべく、特開平5-72801号公報（対米特許出願公開EP-A533069）において、磁性酸化鉄粒子中にケイ酸塩成分を含有し、かつ、磁性体粒子表面近所に、ケイ酸塩成分を含有する4~8%が存在する磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーを提案した。

[0022] しかしながら、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーにおいて、そのトナー流動性及び粘着相間と磁性酸化鉄粒子との密着性は、改良されたものの、製造時に記載されている磁性酸化鉄粒子においては表面にケイ酸成分が多量に存在し、磁性酸化鉄粒子表面に細孔構造が形成されており、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が増加するために、磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーは、高湿度環境下に長期に放置した後では、摩擦帯電特性がかなり低下する傾向にあった。

[0023] さらに、特開平4-362954号公報（対米特許出願公開EP-A468526）では、ケイ酸塩とアルミ元素及び方を含む磁性酸化鉄粒子が開示されているが、摩擦特性のさらなる改良が望まれている。

[0024] さらに、特開平5-213620号公報では、ケイ酸成分を含有し、かつ表面にケイ酸成分が露出している磁性酸化鉄粒子、また、特開平6-130718号公報では、シリカ微粒子を磁性酸化鉄粒子に添加し、磁性酸化鉄粒子表面に固着させる製造方法が開示されているが、上述と同様環境特性のさらなる改良が望まれている。

[0025] 他方、磁性粒子粉末の表面を有機化合物等により被覆処理することも種々知られている。例えば、特開昭54-122129号公報ではシラン化合物、また、特開昭55-28019号公報ではチタニウム化合物を用い、各々複合液中で表面被覆処理を行う方法が開示されている。しかし、これらの方法では、有機溶剤を除去する際、得られる磁性粒子粉末は強い有機溶剤を生じる。このため、トナー組成物中の均一分散が困難となり、トナーの帯電不良や磁性粒子粉末のトナーか

し画像の忠実再現性及び経路性に劣る傾向にある。一方、トナーによる顕像画像に類似し、トナーが画像部から顔の状のまばらな分布を呈し、現象画像の周辺部へのトナーの飛び散り現象を生じ、解像度低下の一因となっている。

[0013] そこで、画像再現性をより向上させる方法として、スリフ上へのトナー散布をきわめて薄くし、磁性トナーの墨立ちをより短くすることが必要となる。しかしながら、従来のトナーにおいては、この方法はトナーとスリフとの摩擦帯電が過剰となり、必要以上に帯電したトナーはスリフとのクレンジン力が増大し、現象が困難となるばかりか、過剰に帯電したトナー同士は凝集によりスリフ上にトナーの散布ムラを生じ、ブロード現象や、他のトナーの帯電を阻害すること起因するスリフゴースト現象等が頻発し易くなる。

[0014] 更に、上記の現象方法に用いる絶縁性トナー中には微粉末状の磁性体が相当量混合分散されており、磁性体の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性体の種類が、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電に影響する。結果として、磁性トナーの現象特性、耐久性等の磁性トナーに要求される種々の特性に影響を与える。

[0015] より詳細に言えば、従来の磁性体を含有する磁性トナーを用いたジョーキング現象方法においては、長期間の繰り返し反しの現象工程（例えば複写）を続けると、磁性トナーを含有する現象法の流動性が低下し、充分な摩擦帯電が得られず、帯電が不均一となり画像濃度低下やブロード現象を生じやすくなり、また、低湿度環境下において、カブリ現象やスリフゴースト現象が頻発し、画質上、画像上の問題点となり、磁性トナー粒子を構成している結着樹脂と磁性体との密着性が弱い場合には、繰り返し反しの現象工程により、磁性トナー粒子表面から磁性体が剥がれて、トナー画像の濃度低下等の悪影響を与える傾向がある。

[0016] 磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均一である場合には、磁性体を多く含む帯電の小さな磁性トナー粒子がスリフ上に蓄積し、上述の如き問題点が顕著となる。

[0017] これに対し、磁性体の改良が種々提案されている。

[0018] 従来、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に類似し、特開昭62-27932号公報（対米特許No. 4,820,603）、特開昭62-27813号公報（対米特許No. 4,975,214）においては、ケイ酸塩成分を含有する磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーが提案されている。かかる磁性酸化鉄粒子は、最終的にケイ酸塩成分を磁性酸化鉄粒子の内部に存在させているが、磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーの流動性に、いまだ改良すべき点を有している。

[0019] 特開平3-9045号公報（対米特許出願公開

らの腐蝕現象の原因となる。また、上記の如き製造方法では反応槽中の処理剤の反応効率は低い為、経済性に劣ると共に磁性粒子粉末表面を被覆していない未反応の処理剤が残留し、画像形成方法とのマッチングに支障を来す。

[0026] また、特開平3-221966号公報では、ガイナル型脱模機、又は、かいらい機を用いて磁性粒子粉末の表面をカップリング剤の如き処理剤で処理する方法が開示されている。この方法では磁性粒子粉末の凝集体を生じることなく均一に被覆することが可能であるが固定化率が低くなる。固定化率を高める為に磁性粒子粉末表面のOH基を増やしたり、処理強度を強めると磁性粒子粉末中のF、O量が減少し、黒色度が十分とならぬ。

[0027] これに対し、特開平6-230604号公報等では、予め粉末化処理された酸化物質微粒子を同様の方法で固定化する方法が提案されているが、酸化微粒子の固 力が弱い為、トナー製造時に脱模強度に制約を受けた。トナーの耐久性に問題を生じていた。

[0028] ところで、これまで、転写されずに感光体上に残った未転写トナーは、種々の方法でクリーニング除去した後、いわゆる「戻トナー」として回収、排出され、再度使用されることはなかった。戻トナーは廃棄物（アフラステック）として処理される為、資源の有効利用や廃棄物の低減、更には生活環境への配慮等の観点より、戻トナーを再使用する、いわゆるトナーリユースに対する検討が広く行われている。戻トナーの再利用が可能となれば、上記の如きトナーの有効利用のみならず画像形成装置のコンパクト化等、その他のメリットも考えられる。

[0029] しかし、実際には、戻トナーの再利用を行うと、画像形成の低下やカブリ現象等が発生により画像品質と脱模等を及ぼしたり、画像形成装置とのマッチングに不具合を生じ、

[0030] したがって、上記の如きトナーリユースに適用されるトナーには、従来よりトナーに留められた現象性、環境安定性、低固定率性、耐オフセット性、及び、保存性等の各特性の他に、外力に対する機械的強度や耐久性等は、戻トナーの現象部分への搬送性に優れることも要求されてくる。

[0031] 上記に挙げた様なトナーに対して要求される種々の特性は互いに相反的であることが多く、しかもそれらを共に満足に満足することが近年ますます望まれている。この様な状況下、各トナー構成材料の果たす役割は大きく、高機能化が求められると共に、トナーの優れた特性を引き出す画像形成システムの設計が重要となっている。しかし、上記問題点について包括した統括的対応について未だ十分なものはない。

[0032]

[発明が解決しようとする課題] 本発明の目的は、かかる

金属で作られた円筒状のトナー-担持体102（以下現象スリーブと称す）が配設され、感光ドラム100と現象スリーブ102との間隙に図示される現象スリーブ/ドラム間隔保持部材等により約300 μ mに維持されている。また、現象像線141が配設されている。現象スリーブ内にはマグネットローラー104が現象スリーブ102と同心的に固定、配設されている。但し、現象スリーブ102は回転可能である。マグネットローラー104には図示の如く複数の磁極が具備されており、S₁は現象、N₁はトナーコート層、S₂はトナーの取り込み/搬送、N₂はトナーの吹き出し防止に配置されている。現象スリーブ105は付着して搬送される磁性トナー量を規制する部材として、弾性ブレード103が配設され弾性ブレード103の現象スリーブ102に対する当接圧により現象像線に搬送されるトナー量が制御される。現象像線では、感光ドラム100と現象スリーブ102との間に現象像線が印加され、現象スリーブ上トナーは静電像線に於いて感光ドラム100上に露光し可視像となる。

[0038] 図3はトナーリユース機構を有するものである。すなわち、感光ドラム上の未転写トナーを感光ドラムに当接しているクリーニング116の弾性ブレード12によりかき落としたあと、クリーニングスリーブによってクリーニング部へ送り、さらにクリーニングスリーブ205を経て、搬送スクリューを設けた供給用パイプ205によってホッパー209を介して現象器140に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムである。

[0039] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0040] 本発明の画像形成方法では、静電像担持体と対向したトナー担持体の表面粗度R_a（ μ m）を1.5以下とし、戻トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりの量を $w/\rho=0.2\sim0.8$ と極めて少量となるように設定すると共に、戻トナーの重量平均径D₄（ μ m）が3.5 \leq D₄ \leq 6.5であり、且つ、個数粒度分布における3.17 μ m以下の粒子の存在割合N（個数%）との関係が、35-D₄ \times 5 \leq N \leq 180-D₄ \times 25となるように調整した上で、現象像線におけるトナー担持体の表面移動速度を、静電像担持体の表面移動速度に対し1.05 \sim 3.0倍と高く設定することにより、粗度、粗度の関係による影響が少なく、常に安定した均一な帯電量のトナーコート層が得られ、フロッチが発生せず、カブリが少なく、細線の再現性に優れ、飛び散り、尾引きのない高品位な画像が長期の耐久において安定に得ることができ、

[0041] また、高速度のプロセススピードで本発明の構成を適用しても、トナー担持体、静電像担持体へのトナー固着等による劣化やトナー自体の劣化が少なく、非常に安定した耐久性を示す。

[0042] 以上のような効果を得られる理由は、必ずしも明確ではないが以下のよう推定される。

[0043] すなわち、本発明に係るトナー-担持体の表面粗度R_a（ μ m）を1.5以下にすることで、戻トナー担持体上のトナー層が薄層化される。この時、戻トナーの粒度分布を上記範囲に調整することで、戻トナー担持体上のトナー層中のトナーの総表面積が最適化するので、過剰に帯電することなくシャープなトリガ分布を呈する良好な状態となり得る。また、戻トナー担持体上のトナー層は薄層化されている為、戻トナー担持体表面の移動に伴い、相対的に帯電効果を受けることが可能となり、戻トナーは凝集体を生じることなく、戻トナー-担持体上で非常に強い親着性を形成する。これにより、上記の如き種々の問題は未然に防止・抑制され、忠実な画像形成が達成された。

[0044] 本発明では、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量を戻トナー-担持体の表面粗度R_a（ μ m）と後述するトナー層規則手段とにより、

$w/\rho=0.2\sim0.8$

〔w：トナー-担持体表面1cm²あたりのトナーコート重量（mg）〕

ρ：トナー真密度（g/cm³）と極めて少量となるように設定する。

[0045] トナー-担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量と、トナー真密度の関係w/ρが0.2未満の場合は、トナー担持体上のトナーの帯電が過剰となるため、スリーブとのクローン力が高まり、現象が困難となり画像形成低下を生じる。また、フロッチ現象やスリッパ現象を引き起こし易くなる。逆にw/ρが0.8を超える場合は、帯電が少なくなり、画像上でのトナーの尾引きや飛び散りが改善されず好ましくない。

[0046] なお、トナー真密度は乾式自動密度計（アキュピク1330、島津製作所（株）社製）により測定した。

[0047] 本発明では、トナー担持体の表面移動速度を静電像担持体の表面移動速度に対し1.05 \sim 3.0倍とすることで設定すること、戻トナー担持体上のトナー層は速度な帯電効果を受ける為、静電像の忠実再現が良好なものとなる。

[0048] 戻トナー-担持体の表面移動速度が、静電像担持体の表面移動速度に対し1.05倍未満である場合、戻トナー層の受けける帯電効果が不十分となり、良好な画像形成は望めない。また、ベタ画像像等、広い面積にわたって多くのトナー量を必要とする画像を現像する場合、静電像へのトナー供給量が不足し画像像度が降くなる。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる種々の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー-担持体へのトナー固着が顕著、促進され、好ましくない。

[0049] 本発明では、トナー担持体の表面粗度R_a

される。

【0076】本発明において、トナー中の炭素成分の定量方法については、①熱天秤等により、加熱時の重量減少量として測定する熱重量測定 (TG) を用いる方法、②ガスクロマトグラフィー (GC) を用いる方法等の公知の方法を適用することから、これらの中でもGCを用いる方法は、トナー用バインダー樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分を定量的に示すのに有効な方法である。

【0077】本発明において、トナー中の炭素成分をTGにより定量する場合、サンプルを200℃でまで加熱した際に観察される加熱減重量より求められる。具体例を以下に記す。

【0078】(TGの測定条件)
装置 : TGA-7, PE7700 (パーキンエルマー社製)
昇温速度 : 10℃/min
測定環境 : N₂雰囲気下

【0079】また、トナー組成物やバインダー樹脂中の樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの炭素成分をGCを用いて定量する場合の具体例を以下に記す。

【0080】(GCの測定条件)
装置 : GC-14A (島津製作所社製)
カラム : 溶融シリカキャピラリーカラム (J&W Scientific社製)
サイエンス) LFC100
サイズ : 30m×0.249mm, 液相 : DBWA
X, 膜厚 : 0.25μm

試料 : 2.55mgのDMFを内部標準として、100mlのアセトンを加えて内部標準品入り溶液をつくる。次に取除液400mgを上記溶液で10mlの溶液とする。30分間超音波浴とう液にかけ、1時間放置する。次に0.5μmのフィルターで濾過する。打ち込み試料量は4μlとする。

【0081】
検出器 : FID (スプリット比1:20)
キャリアガス : N₂ガス

オーブン温度 : 70℃→220℃ (70℃で2分待機後、5℃/分の割合で昇温)
注入口温度 : 200℃

検出器温度 : 200℃

検出液の作成 : サンプル溶液と同様のDMF、アセトン溶液に対象となるモノマーを加えた検出液サンプルについて同様にガスクロマトグラフ測定し、モノマーと内部標準品DMFの重量比/面積比を求める。

【0082】本発明に好適なワックス成分は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に昇温時の最大吸熱ピークを有することを特徴とする。

【0083】昇温時のDSC曲線において、上記範囲内

(C) CH₃ (CH₂)_nCH₂OCH₂ (CH₂)_mCH₃
(D) CH₃ (CH₂)_nCH₂COO (CH₂)_mCH₃
(E) CH₃ (CH₂)_nCH₂OSO₃H
(n=約20～約200; m=0～約100)

等を加えることができる。これらの化合物は、(A)化合物の誘導体であり、主鎖は直鎖状の飽和炭化水素である。化合物(A)から誘導される化合物であれば上記の例に示した以外のものでも使用出来る。

【0095】上記低分子量ワックス成分で特に好ましいものとしては、ガスクロマトグラフィー (GC) により測定される炭素数分布において炭素数が25以上、更に35以上、特に45以上を主成分とするものが好ましい。そして炭素数 (メチレン数1個) に応じて現われるピークが炭素数で1つ毎に規則的な強度が現われる低分子量合成ワックス成分が、可塑効果の制御が容易で、本発明に好ましく用いられる。

【0096】現像特性、定着性、耐高温オフセット性等トナーの諸特性をバランス良く、高度に達成するために、最大のピークが炭素数25以上、特に30以上、さらには35～150にあるものが好ましく用いられる。

【0097】本発明においてDSC測定では、ワックスの熱のやり取りを測定しその挙動を観測するの、測定原理から、高精度の内熱式入り補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社のDSC-7が利用できる。

【0098】測定方法は、ASTMD3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0099】本発明においてワックスの分子重量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0100】(ワックスのGPC測定条件)
装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)
カラム : GMH-HT (東ソー社製) の2連
温度 : 135℃
溶媒 : o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)
流速 : 1.0ml/min.
試料 : 濃度0.15重量%の試料を0.4ml注入

【0101】以上の条件で測定し、試料の分子重量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子重量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から算出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0102】本発明においてワックスの炭素数分布はガスクロマトグラフィー (GC) により次の条件で測定される。

【0103】(GCの測定条件)
装置 : HP 5890 シリーズ11 (価河電気社製)
試料 : 濃度0.15重量%の試料を0.4ml注入

られる低分子量のポリアルキレン：一酸化炭素及び水素からなる合成ガスから触媒を用いて得られる炭化水素の蒸留成分、或いはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素；から得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていてもよい。或いは、直鎖状のアルコール、アルコール誘導体、脂肪族、酸アミド、エステル或いは、モンタン系誘導体である。更に、脂肪族の不純物を除去してあるものも好ましい。

【0088】特に好ましいものは、チーグラー触媒でエチレンの如きアルキレンを重合したものと及びこの時の副生成物、フィジジャートロブシウワックスの如き炭素数が数千、特に千ぐらいまでの炭化水素を母体とするものが良い。

【0089】これらのワックスから、プレス溶汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化 (例えば、融液晶析及び結晶別) 等を利用して、ワックスを分子重量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。また分別後に、酸化やフロッキング重合、グラフト化を行なってよい。例えば、これらの方法で、低分子重量を除去したのも、低分子重量を抽出したもの、更にこれらから低分子重量を除去したなどの任意の分子重量分布を持つものである。

【0090】特に本発明に係るトナーに低分子量のワックス成分を添加することは、本発明に好ましい形態の一つである。これらの低分子ワックス成分は、重量平均分子重量 (Mw) は3万以下、好ましくは1万以下のものが望ましい。更に好ましくは、Mwが400～3,000、数平均分子重量 (Mn) が200～2,000、更にMw/Mnが3.0以下であることが望ましい。

【0091】このような分子重量分布を持つことにより、トナーに好ましい物理的特性を持たせることが出来る。すなわち、上記範囲より分子重量が小さくなると、影響や機械的影響を過度に受け易く、耐オフセット性や保存性に問題が生じる。また、上記範囲より分子重量が大きくなると、炭化化合物の添加効果が消失するだけでなく、画像形成装置とのマッチングに問題を生じる。

【0092】更に本発明に好ましく用いられる低分子ワックス成分は、下記一般式
R-Y

【0093】[R : 炭化水素基を示す。
Y : 水酸基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホニル基を示す。]

を有するアルキルエーテル基、スルホニル基を示す。]

【0094】具体的化合物例としては、
(A) CH₃ (CH₂)_nCH₂OH
(B) CH₃ (CH₂)_nCH₂COOH

用により磁性粒子粉末の粒子間に介在している反応性を有する表面改質剤を磁性粒子粉末表面に押し広げ、そして、せん断作用によって表面改質剤を引き延ばしなげら磁性粒子粉末の凝集を解き、更に、へらなで作用により均一処理が施されることにより、個々の粒子表面が高度に改質処理された本発明に係る磁性粒子粉末が得られる。

【0132】本発明では、磁性酸化鉄粒子への反応性表面改質剤の添加方法としては、反応性表面改質剤を直接、又は、低沸点の溶剤に溶解した後、吸着、

【0133】反応性表面改質剤の固定化を促す為、改質処理時の環境による発熱温度と磁性酸化鉄粒子が保持する水分量は下記に如く制御される。

【0134】すなわち、改質処理時の発熱温度を40～110℃、且つ、磁性酸化鉄粒子の保持する水分量を0.4～1.0重量%の範囲にする。これにより、前記に例示した如きシラン等の加水分解とその後の縮合反応を促進すると共に、アルコールの如き分解生成物を気化させ、除去することができ、トナー用磁性粒子粉末として好ましいものとなる。

【0135】なお、改質処理時の発熱温度は、用いるボイラー型加熱機構、又は、かいらい機の処理強度（荷重、回転数）や処理量により調整され、外部から加熱しても良い。

【0136】他方、磁性酸化鉄粒子の保持する水分量は、後述する様に磁性酸化鉄粒子のケイ素元素含有量と表面構造で制御する。

$$\text{平均値} = \frac{\text{平均粒径より算出した磁性酸化鉄粒子の表面積}(\text{m}^2/\text{g})}{\text{算出して得た磁性酸化鉄粒子のBET比表面積}(\text{m}^2/\text{g})}$$

【0143】ここで、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積の算出は次のように行う。

【0144】BET比表面積は、湯浅アイオニクス（株）製、全自動ガス吸着量測定装置：オートソープ1を使用し、吸着ガスに窒素を用い、BET多点法により求める。サンプルの前処理としては、50℃で10時間の脱気を行う。

【0145】また、平均粒径の測定及び磁性酸化鉄粒子の表面積の算出は次のように行う。

【0146】磁性酸化鉄粒子の透過型電子顕微鏡写真を撮影し、4万倍に拡大したものに、任意に250個選定後、投影径の中のMartin法（定方向に投影面積を2等分する線分の長さ）を測定し、これを個数平均値で表す。

【0147】表面積の算出には磁性酸化鉄を平均粒径を直径とした球形と仮定し、通常の方法で磁性酸化鉄の密度を測定し表面積の値を求める。

【0148】
〔数3〕

は、アルミニウム元素に換算して0.01～2.0重量%のアルミニウム酸化物で処理されていることが好ましい。

より好ましくは、0.05～1.0重量%である。
【0155】磁性酸化鉄粒子に含有されるアルミニウム元素の一部は酸化鉄、或いは水酸化物、或いは含水酸化物等の状態で磁性酸化鉄粒子表面に存在する。通常、磁性酸化鉄粒子を構成する鉄等の遷移金属元素と酸素の結合に比べて、アルミニウム元素と酸素の結合の分極は大きい。また、アルミニウム元素を含有する磁性体の帯電性には、アルミニウム元素を含まない磁性体と比べて良好なものとなると考えている。なお、この傾向は、ケイ素元素についても同様である。

【0156】アルミニウム元素に換算して0.01重量%未満の場合、その効果は少なく、逆に2.0重量%を超える場合、磁性トナーの環境特性、特に高湿度下の帯電特性が悪化しやすい。

【0157】さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の組成面におけるFe/A1原子比が0.3～10.0であることが好ましい。より好ましくは0.3～5.0、0.さらに好ましくは0.3～2.0である。これにより、帯電特性が最適化されると共に、磁性酸化鉄粒子表面を反応性を有する表面改質剤により改質処理を行う際、微量のアルミニウム化合物が存在することで、処理効率が向上する。特にアルコキシル基を有するシラン化合物が向う上する。特にアルコキシル基を有するシラン化合物を表面改質剤として選択する場合には有効である。

【0158】磁性酸化鉄粒子の組成面におけるFe/A1原子比が0.3未満の場合、トナーの環境特性、特に高湿度下の帯電特性が悪化しやすく、10.0を超える場合には、帯電安定化の効果を得られない。
【0159】さらに本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、平均粒径が0.1～0.4μmであることが好ましい。より好ましくは0.1～0.3μmである。
【0160】さらに本発明のより好ましい凍の一つとしては、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が15.0m²/g以下、好ましくは12.0m²/g以下を満足することである。磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が15.0m²/gを超える場合、磁性酸化鉄粒子の水分吸着性が増加し、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの吸着性、帯電性に悪影響を及ぼす。

【0161】本発明者らは、鋭意検討の結果、磁性酸化鉄粒子の水分吸着特性は、その表面における細孔が大きく関与しており、細孔容積をコントロールすることが最も重要であることを見出した。磁性酸化鉄粒子の全細孔容積が7.0×10⁻³～15.0×10⁻³ml/gより好ましくは、8.0×10⁻³～12.0×10⁻³ml/gであることが好ましい。
【0162】磁性酸化鉄粒子の表面全細孔容積が7.0×10⁻³ml/g未満の場合、磁性酸化鉄粒子の水分保持能力が著しく低下する。そのため、低湿度下の環境にお

いて、磁性酸化鉄を含有している磁性トナーは、チャージアップしやすく、画像濃度低下を生じやすい。

【0163】全細孔容積が15.0×10⁻³ml/gを超えると、結着樹脂との付着性が弱く、磁性トナー粒子から磁性酸化鉄粒子が脱離し、その結果として、画像濃度低下等の悪影響を与えやすい。さらには、磁性酸化鉄粒子の表面細孔は、水分の吸着に大きく関与し、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの水分吸着性は、トナーの帯電特性に大きく関与している。そのため、高湿度下の環境において、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーは、放電により吸湿しやすく帯電量の低下を生じ、その結果、画像濃度低下を生じやすい。

【0164】さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、表面の細孔分布において、細孔径20Å未満の細孔（ミクロポア）の全比表面積が、細孔径20Å以上（20Å～500Å）の細孔（メソポア）の全比表面積以下となることが好ましい。

【0165】磁性酸化鉄粒子の表面細孔径は、水の吸着に影響が大きい。小さな細孔の場合は、吸着水が脱着しにくい。磁性酸化鉄粒子の細孔径20Å未満の細孔の全比表面積が、細孔径20Å以上の細孔の全比表面積を超える場合は、吸着水が脱着しにくい吸着サイトが、より多く存在することとなり、磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーにおいて、特に高湿度下の長期放置において帯電特性が著しく低下し、さらには帯電特性の回復が困難である。

【0166】本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の表面構造を上記の如く制御することで、磁性酸化鉄粒子の塗着ガスにより吸着等環境において吸着剤と脱着剤の等環境にヒステリシス（すなわち、差）が、任意の相対圧における吸着剤の吸着ガス量差が4%以下とすることが可能となる。

【0167】塗着による吸着剤等環境にヒステリシス（すなわち、差）を生じることとは、その細孔において細孔入口が狭く、内部の細孔が広がっているインクポルトタイプの細孔を有しているものであり、吸着した物質（水）が脱着しにくい構造となり、磁性酸化鉄粒子を含有するトナーにおいて、特に高湿度下の帯電特性に悪影響を及ぼすものである。また、上述の如き表面処理方法を用いた場合、反応性表面改質剤の磁性酸化鉄粒子表面への吸着状態が均一なものとならない。

【0168】本発明における磁性酸化鉄粒子の全細孔容積、細孔径20Å未満の細孔の全比表面積、細孔径20Å以上の細孔の全比表面積、及び、塗着ガスによる吸着等環境は次のように求める。

【0169】測定装置としては、全自動ガス吸着装置：オートソープ1（湯浅アイオニクス（株）社製）を使用し、吸着ガスに窒素を用い、相対圧力0～1.0まで吸着40ポイント及び膨張40ポイントの測定を行い、d

Boerのローブロット法、Kolvin式及びB. J. H法により細孔分布を計算し、それぞれ求める。サンプルの前処理としては、50℃まで10時間の脱気を行う。

[0170] 以上のように、表面構造を精密に制御した磁性粒子粉末を添加した磁性トナーを用いることにより、トナー担持体上のトナー層を薄層化し、高速回転させるような適切な使用条件においても、良好な帯電特性を維持しブロッカ現象やスリープゴースト現象、更に、トナー自体の劣化を未然に防ぎ、高品位な画像を得ることが可能となる。

[0171] 本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量2,000〜3万の領域にメインピークを有する分子量5万未満の低分子成分と分子量10万以上の領域にサブピーク、もしくはショルダーを有する分子量5万以上の高分子成分からなるものが好ましい。

[0172] 結着樹脂のメインピークの分子量が20,000未満の場合、又は、分子量10万以上の領域にサブピーク、もしくは、ショルダーを形成しない場合、トナーの機械的強度が低下する為、トナーが劣化し易くなる。この為、画像露度の低下等の画像欠陥を生じ易くなる。また、トナーの耐オフセット性も低下するものとなる。特にメインピークのピーク分子量が2,000未満の場合には、上記の如きワックス成分による可塑性が急激なものとなるため、耐高温度オフセット性や保存性に重大な問題を生じる。また、同様に相潤性を生じ易くなるため、トナーの帯電率も不均一なものとなり現像特性も悪化する。一方、ピーク分子量が3万を超え、かつワックス成分や他のトナー構成材料の分散状態が良好化しているため現像特性は向上するものの、定着性が十分なものではない。また、粉砕法等によりトナーを製造する場合には生産性の低下を招く。

[0173] すなわち、結着樹脂成分のGPCの分子量分布を上記のように特定することにより、トナーとして求められる帯電特性のバランスを取り易くすることが出来る。

[0174] また、本発明に係るトナーの結着樹脂成分は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量1,000以下を示す低分子成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子量100万以上を示す高分子成分の面積比が0.5〜2.5%以上とすることで本発明の画像形成方法とのマッチングが非常に良好なものとなる。すなわち、分子量1,000以下を示す低分子成分の面積比が15%を超えると、トナーの機械的強度が低下し、上記の如き問題がより顕著となる。更に、トナー担持体やドラム表面へのトナー融着等、画像形成装置とのマッチングにも支障を生じる。一方、分子量100万以上を

示す高分子成分が0.5%未満の場合、他のトナー構成材料の良好な分散状態の維持が困難となり、画像形成装置から受ける外力によりトナーが劣化し易くなる。このため、トナーの現像特性や保存性、更には耐久性の悪化を招いたりする。特に低露度環境下での画像キャプや高速高露度環境下での画像露低下等が顕著なものとなる。特に上述の如きワックス成分を用いた場合、急激に可塑化が進行するため、上述の如き問題がより顕著となる。逆にTHF不溶分や分子量100万以上の高分子成分が2.5%を超えて存在すると、低露度特性やトナーの生産性を阻害するばかりか、トナー構成材料の均一分散が困難なものとなり、トナーの均一な帯電率が得られず、現像特性が悪化する。また、分散状態を改善するためにトナー製造時に熱溶融処理等により外的に力を加えても、機械的断力による高分子鎖の切断を生じ、低露度特性と耐高温度オフセット性のバランスを取ることが困難なものとなる。

[0175] これらの傾向は、特にトナーの粒子径を微粒子化したり、高比重の磁性微粒子の均一分散を必要とする磁性トナーにおいて顕著なものとなる。

[0176] 更に本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量10万以上の領域に相当する高分子成分が、多官能性官能開始剤、及び/又は、多官能性不飽和単量体を用いて得られた重合体を用いることで、低露度特性と耐高温度オフセット性を高度に達成しつつ、そのバランスを崩すことなくトナーの現像特性や耐久性、更には保存性等も格段に向上することが出来る。

[0177] 本発明者等は、この理由を下記のように考えている。

[0178] すなわち、THFに可溶な緩やかな結着、もしくは分枝構造を有する前配高分子成分をトナー組成物中に含有させることにより、従来の架橋性重合体と比べ加温定着時のトナーの弾性を維持することが出来る。また、前配ワックス成分とのマッチングが良好で、可塑化された場合でも前述の如き弾性は失われることはない。これにより、低露度特性と耐高温度オフセット性が格段に向上した。また、上記のような構造を有する高分子成分を添加することで、トナー製造時に熱溶融処理を越えることにより局部的に相分離した前配揮発成分やワックス成分により可塑化された低露度部分との粘着を解消し、トナー組成物に均一な粘着力を享受することができ、トナーの現像特性が向上する。更に、トナーの機械的強度を維持することもできるので、画像形成装置から受ける外力に対しても劣化を抑制することが可能となり、画像形成装置とのマッチングも容易となる。

[0179] 本発明において結着樹脂成分の分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

[0180] (樹脂のGPCの測定条件)

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム : KF801〜7 (ショウテックス社製) の7道

温度 : 40℃

溶媒 : THF

流速 : 1.0 ml/min.

試料 : 濃度0.05〜0.6重量%の試料を0.1 ml

1注

[0181] また、試料は以下のようにして作製する。

[0182] 試料をTHF中に入れ、長時間放置した

後、十分攪とうしTHFと良く混ぜ(試料の含有率がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルタ(ポアサイズ0.45〜0.5μm、たとえば、マイシヨリディスクH-25-5東ソー社製、エキクロディスク25CRダルマンサイエンスジャパン社製などが利用できる)を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が上記濃度となるように調整する。

[0183] 以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。

$$W_1 - \frac{(W_1 + W_2)}{(W_1 - W_2)} \times 100$$

[0187]

[0184]

[0184] 本発明に係るトナー組成物は、実質的にTHF不溶分を含まないことが好ましい。具体的には樹脂組成物基準で5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。

[0185] 本発明でのTHF不溶分とは、トナー中の樹脂組成物中のTHF溶液に対して不溶性となったポリマー成分(実質的に架橋ポリマー)の重量割合を示し、架橋成分を含む樹脂組成物の架橋の程度を示すパラメータとして使用することができる。THF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

[0186] 即ち、トナーサンプル0.5〜1.0gを9.86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶液としてTHF100〜200mlを用いて6時間抽出し、溶液によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を得る(W₂)。トナー中の磁性体あるいは顔料の如き樹脂成分以外の成分の重量を(W₃)とす。THF不溶分は、下記式から求められる。

[0187]

[0184]

結着樹脂の製造方法としては、溶剤ブレンド法が最も好適である。

[0190] 本発明に係る結着樹脂の低分子重量成分と高分子重量成分の割合重量比は30:70〜90:10であり、特に溶剤ブレンド法に製造する場合には50:50〜85:15である。つまり、高分子重量成分がこの範囲より多いとトナーの定着性が悪化する。また、溶剤混合時に粘度が上昇し、結着樹脂形成の相溶性や分散性が悪化したり、結着樹脂の分子鎖の切断を招く。更にこのような結着樹脂と他のトナー構成材料とを溶融混練しても、高分子構成材料の分散不良や團析を引き起こす。逆に高分子重量成分が上記範囲より少ないとトナーの耐高温度オフセット性が不十分なものとなるばかりか、現像特性の低下を引き起こす。

[0191] 本発明に係る結着樹脂の高分子重量成分の割合方法として本発明に用いることの出来る割合として、乳乳化重合法や熱重合法が挙げられる。

[0192] このうち、乳乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水中に分散させ、水性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合が行われる相(重合体と単量体からなる相)と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、重合体のもので得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単なこと、及び重合生

[0214] また、ケン化反応に用いるアルカリの量は、バインダー樹脂中の活性基の種類、分散方法、構成モノマーの種類などにより一層、0.2～5倍当量であり、バインダー樹脂の酸価の0.2～5倍当量であればよい。0.2倍当量より少ない場合はケン化反応が十分でなく、反応によって生じる極性官能基の数が少なくなり、結晶として後の成膜反応が不十分となる。逆に5倍当量を超えれば、エステル分解、ケン化反応による官能基に対し、エスターの加水分解、ケン化反応による塩の生成などによって官能基に影響を及ぼす。

[0215] 尚、酸価の0.2～5倍当量のアルカリ処理を超えた時は、処理の条件がオクチオンイオン塩が5～1000 ppmの間に含まれ、アルカリの量を規定するに好ましく用いることができる。

[0216] 本発明に係るトナーには、顔トナー製造時における樹脂組成物の高分散領域の成膜を促進する為に、各金属有機化合物を添加してもよく、特に酸化性や昇華性に富む有機金属化合物を配位イオンとして含有するものによって規定の組成をなす。

【0217】金属イオンと配位子が対イオンを形成することによって、有機性化合物のうちで上記のような性質を有するものとして、例えばは、サリチルアルデヒド、サリチロサルシチル酸、ジエーミン、サリチルアルデヒド、サリチロサルシチル酸、ジエーミン、サリチルアルデヒド、サリチロサルシチル酸及びその誘導体、例えば、アセチルアセトン、プロピオンアセトナートなどのβ-ケトン型、例えばは、酢酸塩やプロピオン酸などの低分子カルボン酸類などがある。

【0218】一方、本発明に係る結晶樹脂の低分子組成分の合成方法としては、公知の方法を用いることができる。しかしながら、現存重合方法では、高温で重合させて、反応速度を遅めることで、低分子組成重合体を得ることができ、反応速度をコントロールしにくい問題点がある。その点、反溶重合方法では、溶媒によりラジカルの連鎖移動の速を利用し、また、重溶剤添加量や反応温度を調整することで低分子重合体と屈折率と条件で容易に得ることができ、本発明で用いる重溶剤組成物中の低分子重合体を得るには好ましい。特に、重溶剤添加の使用量を最小限に抑え、重合開始時の濃度の調整を強力抑えるという意味で、加重条件下での反溶重合法も有効である。

【0219】本発明のトナーに用いられる結晶樹脂の高分子側成分を得る為のモノマー及び、酸低分子側成分を得る為のモノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0220】例えばはスレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-toril-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクタルスチレン、p-n-ノニルスチレン、

レン、 $p-n$ -デシルスチレン、 $p-n$ -ドデシルスチレン等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等の不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、ホウビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ペンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；メタククリル酸メチル、メタククリル酸エチル、メタククリルアクリレート、メタククリル酸n-オクチル、メタククリル酸dodecyl、メタククリル酸—2—エチルヘキシル、メタククリル酸ステアリル、メタククリル酸フェニル、メタククリル酸ジメチルアミノエチル、メタククリル酸ジェチルアミノエチルなどとのα-メチン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-ノール、アクリル酸フェニル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フエニルなどのアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルn-ブチルエーテルなどのビニルアルコール系モノマー、メチルvinylエーテル、ビニルシクロペンチンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロロン、N-ビニルカバゾン、N-ビニリンドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルマタリウム；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；のビニル系モノマーが単独もしくは2つ以上で用いられる。

[0221] これらの結着剤組成分は、トナーの製造に際し、予め前記ワックス成分を配合、分散させておくことが好ましい。特に、インクジェット型ヘッド付装置とワックス成分と高分子量重合体を溶剤中に微細分散した後、低分子重量化合物と重合する方が好ましい。すなわち、低分子重量ワックス成分と高分子量成分を混合しておくと、ミクロ領域での相分離が緩和され、高分散状態を得られ、低分子重量成分と高分子量成分とを配合することによって得られる。

【0222】係る重合体溶液の固体塩度は、分散効率、揮発時の樹脂の変質防止、操作性等を考慮し、5~70重量%以下であることが好ましい、高分子重合体成分と低分子塩ワックス成分の中間塩度は5~60重量%以下、低分子重合体溶液は5~70重量%以下であることが好ましい。

【0224】 1. 炭分子重合体溶液を混合する方法
 は、炭分子重合体の固形分に対して、炭分子重合体溶液を10~1000重量部添加し攪拌混合を行うことである。

あり。回分式でも凍結式でもさしつかえない。

【0225】本発明に係る樹脂組成物の溶液混合時に用いられる有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシロール、ソルベントナフサ3号、ソルベントナフサ2号、ソルベントナフサ3号、シクロヘキサン、エチルベンゼン、ソルベツツ100、ソルベツツ150、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、アミアルコール、シクロヘキサンノール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルソルブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、n-酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール等のケトン系溶剤等が挙げられる。これらの中で芳香族、エテン系、エステル系の溶剤が好ましい。また、これらを混合して用いても差し支えない。

[0226]有機溶剤を除去する方法は、重合体の有機溶剤溶液を加熱後、常圧下で、有機溶剤を除去するの良方法を除去した後、減圧下で、有機溶剤の沸点以下の、この時、有機溶剤溶液は、用いた有機溶剤の沸点上、 20°C 以下に保持する必要がある。有機溶剤の沸点を下回ると溶剤留去時の効率が悪く、有機溶剤中の重合体に不必要な劣化力がかかったり、各構成重合体の重合体に必要な劣化力がなかったり、各構成重合体の平均分子量が低くなり、重合体の解重合が起こす。また、 20°C を超えると重合体の解重合が増加し、分子切断によるオリゴマー生成にとどまらず、モノマー生成による製品精肉内への残存モノマーの混入を引き起こす。電子写真用トナーバンデックとして不適当なものとなる。

【0227】結着樹脂成分にワックス成分を予め混合、分散させておく場合、該結着樹脂成分中の硬質成分は、0.2重量%未満に制御される。該硬質成分の残存量が0.2重量%以上になると前述の如き可塑性に起因する問題を生じだけでなく、バインダー樹脂自身の保存性にも影響を生じる。

【0228】以上の製造方法によって得られた数トナー用樹脂組成物は、低分子量ワックス成分の分散性は言うまでもなく、低分子量重合体と高分子量重合体の相溶性に優れ、従来の方法と比較して、大幅な改善がなされる。

【0229】本発明に係るトナーに含まれる樹脂組成物の
の显するガラス転移温度（ T_g ）は50〜70℃になる
ように調整される。 T_g が50℃より低いと高温雰囲気
下での現像剤の劣化や加熱定着時でのオプセメントの原因
となる。また、70℃を超えると定着性全般に悪影響を
及ぼす。

【0230】本発明において樹脂のT_gは示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエル

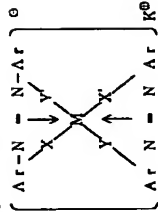
マー社製)を用い測定した。
[0231] 測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リフレックスに秤定した空のアルミパンを用い、測定温度範囲30℃~200℃の間で、昇温速度10℃/分で常圧常压下で測定を行う。この昇温速度で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱とピークが得られる。このときの吸熱とピークは出る順と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点とした。

[0232] 本発明のトナーにおいては、着色安定性、現像性向上のため、荷電制御剤を添加することが好ましい。
[0233] 正電制御剤の具体例としては、一般にニエグロシン、炭酸鉛 2-16 のアルキル基を含むアジン系染料 (特公昭 42-1627 号公報)、塩基性染料 (例えば C. I. ベーシック イエロー 2 (C. I. 41000)、C. I. ベーシック イエロー 3 (C. I. 45160)、I. ベーシック レッド 1 (C. I. 45160))、

C. I. ペーシック レッド 9 (C. I. 4250)
 4253), C. I. ペーシックバイオレット 1 (C. I.
 42536), C. I. ペーシック バイオレット 3
 (C. I. 42565), C. I. ペーシック バイオ
 レッド 10 (C. I. 45170), C. I. ペーシッ
 ク バイオレット 14 (C. I. 42510), C.
 I. ペーシック ブルー 1 (C. I. 42025)
 5), C. I. ペーシック ブルー 3 (C. I. 5100
 5), C. I. ペーシック ブルー 6 (C. I. 421
 40), C. I. ペーシック ブルー 7 (C. I. 4
 2595), C. I. ペーシック ブルー 9 (C.
 I. 52015), C. I. ペーシック ブルー 24
 (C. I. 52030), C. I. ペーシック ブルー
 25 (C. I. 52025), C. I. ペーシック ブ
 ルー 26 (C. I. 44026), C. I. ペーシッ
 ク グリーン 1 (C. I. 42040), C. I. ペ
 ーシック グリーン 4 (C. I. 42000) など、
 これらの塩基性染料のレーキ顔料 (レーキ化剤) として
 は、リムタングステン酸、リムモリタン酸、リムタン
 グスチンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、硬脂
 子酸、フェリシアン化物、フエロシアン化物など)、
 C. I. ソルベント ブラック 3 (C. I. 2615
 0)、ハンザイエロー G (C. I. 11680)、C.
 I. モードラント ブラック 11、C. I. ビグメン
 ト ブラック 1 等が挙げられる。

【0234】または、例えばペンゾノリチル—ヘキサデシルアンモニウムクワリッド、デシルアンモニウム塩、シロウムクワリッドなどの四級アンモニウム塩あるいはアミノ基を含有するピニル系ポリマー、アミノ基を含有する糖系ポリマー等のポリアミド糖誘導体が挙げられ、好ましくはニグロシン、四級アンモニウム塩、トリフェニルメチル系含窒素化合物、ポリアミド等が好ましく用いられる。

[0235] また、負荷電制剤の具体例としては、特公昭 41-20153 号、同 42-27596 号、同 44-6397 号、同 45-26478 号などに記載されているモノアゾ染料の金属錯体、さらには特開昭 50-133338 号に記載されているニトロアミン酸及びその塩成いは C. I. 14645 などの染料、特公昭 55-42752 号、特公昭 58-41508 号、特公昭 58-7384 号、特公昭 59-7385 号などに記載されているサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の一般式 [I]

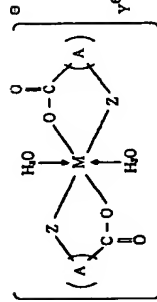


式中 M は配位中心金属を意味し、配位数 6 の Cr, Co, Ni, Mn, Fe 等があげられる。Ar はアリール基であり、フェニル基、ナフチル基などがあげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシ基、アニリド基及び炭素数 1~18 のアルキル基、アルコキシ基などがある。X, X', Y, Y' は -O-, -CO-, -NH-, -NR- (R は炭素数 1~4 のアルキル基) である。K[⊕] は水素、ナトリウム、カルシウム、アンモニウム、酢酸アンモニウムを示す。

[0237]

[化 2]

[11]



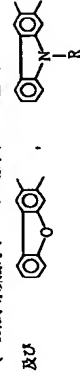
[0238]

[化 3]

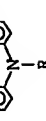
式中、M は配位中心金属を意味し、配位数 6 の Cr, Co, Ni, Mn, Fe などがあげられる。A は、(アリール基等の置換基を有しているもの)、X-X' (アリール基等)、X-X' (アリール基等)



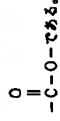
(X は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基)



(R は、水素原子、C₁~C₁₁のアルキル又は



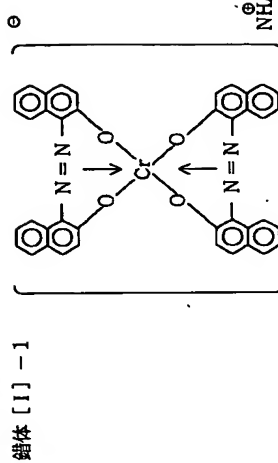
アルケニル基)を意味す。Y[⊕] は水素、ナトリウム、カルシウム、アンモニウム、酢酸アンモニウム等があげられる。Z は -O- 或いは



[0239] 以下に該アゾ系金属錯体 [I]、及び、塩 [化 4]

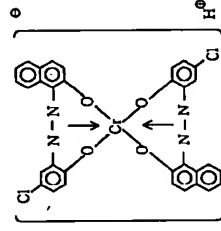
基性有機酸金属錯体 [I] の具体例を示す。

[0240]

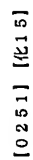
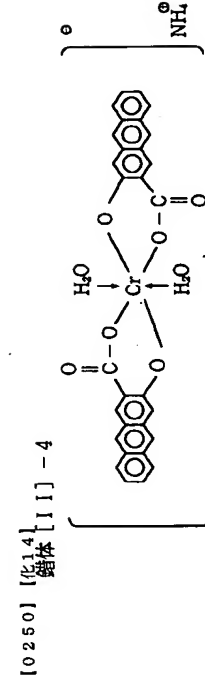
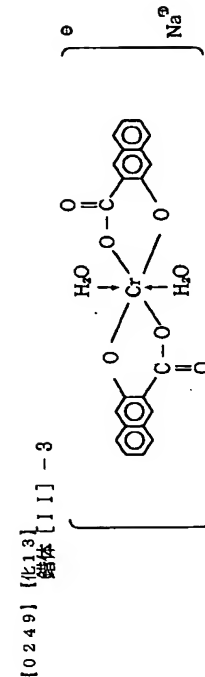
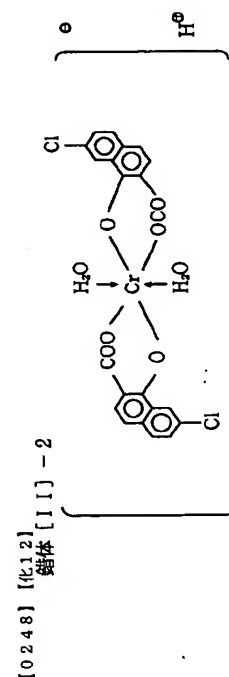
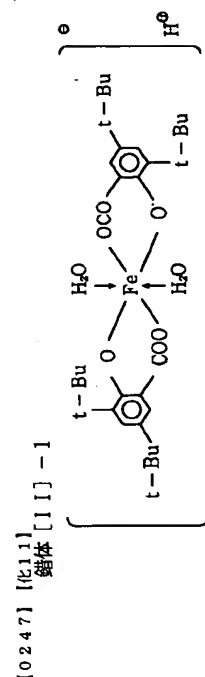
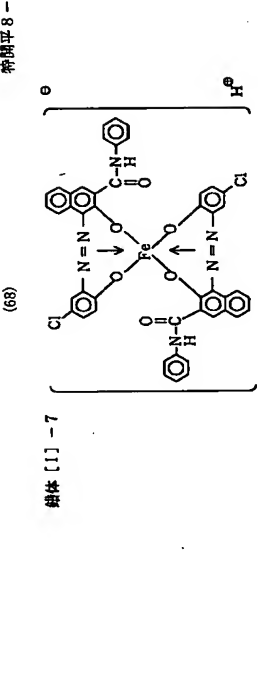
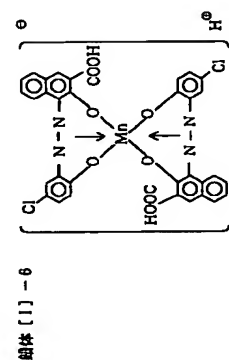
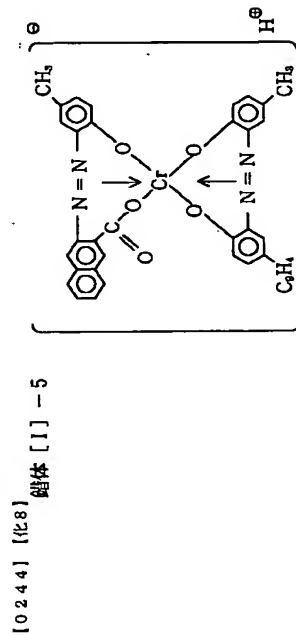
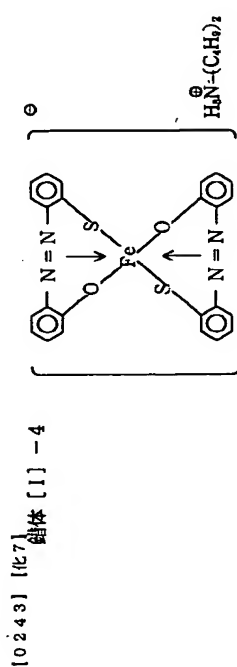
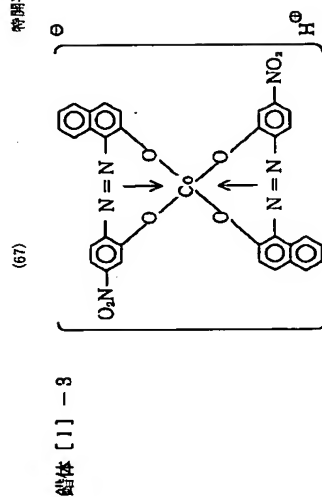


[0241]

[化 5]



錯体 [I]-2



田徑線(μm)種子 粒徑(μm)	懸浮物 含率 (%)	懸浮物 Fe/Si比 (QPS)	濁度 (g/cm ³)	BET比 表面積 (m ² /g)	1%元素 含率 (%)	懸浮物 Fe/Al比 (QPS)	全粉元素 含率 (%)	比表面積 (m ² /g)	比表面積 (m ² /g)	比表面積 (m ² /g)	吸收 效率 (%)	水分量	
(a)	0.21	1.09	1.8	0.53	1.10	10.0	-	-	1.1×10 ⁴	4.8	5.3	無	0.92
(b)	0.19	1.82	1.2	0.41	1.12	14.6	-	-	1.5×10 ⁴	7.2	7.3	無	1.05
(c)	0.20	0.48	3.5	0.65	1.00	8.7	-	-	9.2×10 ³	3.7	3.9	無	0.54
(d)	0.20	0.48	3.5	0.65	0.83	9.9	-	-	1.2×10 ⁴	4.3	6.4	無	0.84
(e)	0.21	0.80	2.4	0.60	1.10	9.1	0.25	1.40	1.1×10 ⁴	5.0	5.3	無	0.89
(f)	0.21	0.80	2.4	0.59	1.11	9.3	0.05	8.7	1.3×10 ⁴	5.2	6.2	無	0.87
(g)	0.21	0.80	2.4	0.52	1.12	10.5	1.52	0.32	1.2×10 ⁴	4.9	5.9	無	0.98
(h)	0.21	1.68	1.2	0.29	0.75	18.9	-	-	1.9×10 ⁴	9.8	9.9	有	1.12
(i)	0.25	0.87	1.3	0.31	0.81	14.8	-	-	1.5×10 ⁴	7.8	7.2	有	1.03
(j)	0.21	0.25	4.2	0.81	1.06	6.8	-	-	6.9×10 ⁴	3.2	3.6	無	0.37
(k)	0.20	2.40	0.9	0.28	0.60	20.4	-	-	2.2×10 ⁴	11.3	9.3	有	1.17
(l)	0.21	1.80	0.8	0.24	0.49	23.0	-	-	2.5×10 ⁴	12.5	10.5	有	1.20
(m)	0.23	0.80	0.1	0.51	1.04	9.7	-	-	1.1×10 ⁴	4.7	5.0	無	1.10

【0294】磁性酸化鉄粒子の表面被覆処理の實施例]

磁性酸化鉄粒子 (a) の表面被覆処理の要領例

の粒子表面を酸シリル化剤で被覆処理を施し、本発明の磁性粒子粉末(A)を得た。

【0295】得られた磁性粒子粉末 (A) の BET 比表面積は $9.8 \text{ (m}^2/\text{g)}$ 、堆密度は、 $1.15 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であり、処理前の磁性酸化鉄粒子 (a) の値とほぼ同等であった。また、磁気特性にも変化は見られなかった。

【0296】 磁性酸化鉄粒子 (b) ~ (m) の表面被覆

処理の要施例

磁性酸化鉄粒子 (b) ~ (m)、反応性を有する表面改

管剤の種類、及び、添加量、更に、処理装置の種類、及

下 各性を種々変化させ、本發明の磁性粒子粉末 (B)

～(M)を得た。

磁性粒子粉末の主要製造条件と諸特性

反応性を有する表面改質剤	粒子表面の装置条件				処理後の粉体特性	
	添加量 (重量部)	装置	温度 (℃)	時間 (分)	BET 比表面積 (m ² /g)	流動度 (g/cm ²)
シリカ被覆剤	(A)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	9.9	1.13
	(B)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~80	45	14.3	1.15
	(C)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	8.2	1.03
	(D)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	9.7	0.89
	(E-1)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	9.0	1.08
	(E-2)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	9.3	1.10
	(E-3)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	9.0	1.20
	(E-4)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	8.9	1.15
	(E-5)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	30	45	9.2	1.09
	(F)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	9.1	1.15
シリカ被覆剤	(G)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	10.9	1.18
	(H)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	14.8	0.95
	(I-1)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	14.0	1.04
	(I-2)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	25~30	5	14.3	0.85
	(J)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	6.5	1.08
	(K)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	19.5	0.69
	(L)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~60	45	21.0	0.77
	(M)	シリカ被覆剤(99.91+0.09%)	50~80	45	9.4	1.16

【0299】次に、本発明に用いられるワックス成分の

内容をDSCの測定結果、及びGPCの測定結果と共に

表3にまとめ、

【0300】すなわち、C₅₀の高級アルコールを75wt%含有するポリエチレンワックス< a >、C₃₀の高級アルコールを62wt%含有するポリプロピレンワックス< b >、C₅₀の高級脂肪族を67wt%含有するポリエチレンワックス< c >、アーク法より合成された炭化水素を分別することにより得られたワックス< d >、チーグラー触媒により低圧重合した炭化水素を分別するワックス成分の内容、及び、DSC/GPCの測定結果

ワックス成分	DSCデータ		GPCデータ		内 容
	昇温時 ピーク温度 (°C)	最大吸熱 ピーク温度 (°C)	Mw	Mn	Mw/Mn
< A >	99	96	870	440	1.98
< B >	78	74	520	240	2.17
< C >	106	97	910	340	2.68
< D >	115	111	1300	990	1.31
< E >	127	120	2050	1350	1.51
< a >	68	64	400	180	2.22
< b >	125	113	3200	750	4.27
< c >	140	100	7100	170	4.18

ことにより得られたワックス< E >、C₂₂の高級アルコールを主成分とするワックス< a >、ポリエチレンの熱分解より得られたワックス< b >、及び、ポリプロピレンの熱分解より得られたワックス< c >である。

【0301】
【表3】

【0302】本発明の油性トナーに好適な結着樹脂（樹脂組成物）の製造例を述べる。

【0303】樹脂組成物の製造例1

低分子重合体（L-1）の合成

ガラス製オートクレープ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内に十分に窒素で置換した後、密封し、200℃まで昇温させた。

【0304】同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレン87重量部、アクリル酸-n-ブチル13重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、重合を完了させ、低分子重合体（L-1）の溶液を得た。

【0305】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子重合体（L-1）を分析

したところ、Mw=8,500、Mn=4,300、P

Mw=7,000、Tg=60℃であった。

【0306】高分子重合体（H-1）の合成

4つフラスコ内に脱酸素水180重量部を投入した後、スルコールの2重量部を溶解し、20重量部を投入した後、スチレン68重量部、アクリル酸-n-ブチル27重量部、マレイン酸モノブチル5重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.005重量部、及び、2,2-ビス（4,4-ジ-tert-ブチルフェニル）プロパン（10時間半減期温度：92℃）0.1重量部の混合液を加え、攪拌し、脱酸素させた。

【0307】フラスコ内に十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始し、同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド（10時間半減

期温度：72℃）0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0323】高分子重合体（H-2）を溶解し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=160万、Mn=15万、PMw=80万、Tg=60℃であった。

【0324】バインダーの製造

前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子重合体（H-2）の溶液を調製し、乾燥した後、溶解し、低分子重合体（L-1）の溶液と混合し、攪拌し、脱酸素させた。

【0325】樹脂組成物の製造例4

4つフラスコ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内に十分に窒素で置換した後、密封し、200℃まで昇温させた。

【0326】高分子重合体（H-1）の合成

4つフラスコ内に脱酸素水180重量部を投入した後、スルコールの2重量部を溶解し、20重量部を投入した後、スチレン68重量部、アクリル酸-n-ブチル27重量部、マレイン酸モノブチル5重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.005重量部、及び、2,2-ビス（4,4-ジ-tert-ブチルフェニル）プロパン（10時間半減期温度：92℃）0.1重量部の混合液を加え、攪拌し、脱酸素させた。

【0307】フラスコ内に十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始し、同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド（10時間半減

期温度：72℃）0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0323】高分子重合体（H-2）を溶解し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=160万、Mn=15万、PMw=80万、Tg=60℃であった。

【0324】バインダーの製造

前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子重合体（H-2）の溶液を調製し、乾燥した後、溶解し、低分子重合体（L-1）の溶液と混合し、攪拌し、脱酸素させた。

【0325】樹脂組成物の製造例4

4つフラスコ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内に十分に窒素で置換した後、密封し、200℃まで昇温させた。

【0326】高分子重合体（H-1）の合成

4つフラスコ内に脱酸素水180重量部を投入した後、スルコールの2重量部を溶解し、20重量部を投入した後、スチレン68重量部、アクリル酸-n-ブチル27重量部、マレイン酸モノブチル5重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.005重量部、及び、2,2-ビス（4,4-ジ-tert-ブチルフェニル）プロパン（10時間半減期温度：92℃）0.1重量部の混合液を加え、攪拌し、脱酸素させた。

【0307】フラスコ内に十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始し、同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド（10時間半減

期温度：72℃）0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0323】高分子重合体（H-2）を溶解し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=160万、Mn=15万、PMw=80万、Tg=60℃であった。

【0324】バインダーの製造

前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子重合体（H-2）の溶液を調製し、乾燥した後、溶解し、低分子重合体（L-1）の溶液と混合し、攪拌し、脱酸素させた。

【0325】樹脂組成物の製造例4

4つフラスコ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内に十分に窒素で置換した後、密封し、200℃まで昇温させた。

【0326】高分子重合体（H-1）の合成

4つフラスコ内に脱酸素水180重量部を投入した後、スルコールの2重量部を溶解し、20重量部を投入した後、スチレン68重量部、アクリル酸-n-ブチル27重量部、マレイン酸モノブチル5重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.005重量部、及び、2,2-ビス（4,4-ジ-tert-ブチルフェニル）プロパン（10時間半減期温度：92℃）0.1重量部の混合液を加え、攪拌し、脱酸素させた。

【0307】フラスコ内に十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始し、同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド（10時間半減

期温度：72℃）0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0323】高分子重合体（H-2）を溶解し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=160万、Mn=15万、PMw=80万、Tg=60℃であった。

【0324】バインダーの製造

前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子重合体（H-2）の溶液を調製し、乾燥した後、溶解し、低分子重合体（L-1）の溶液と混合し、攪拌し、脱酸素させた。

【0325】樹脂組成物の製造例4

4つフラスコ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内に十分に窒素で置換した後、密封し、200℃まで昇温させた。

【0326】高分子重合体（H-1）の合成

4つフラスコ内に脱酸素水180重量部を投入した後、スルコールの2重量部を溶解し、20重量部を投入した後、スチレン68重量部、アクリル酸-n-ブチル27重量部、マレイン酸モノブチル5重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.005重量部、及び、2,2-ビス（4,4-ジ-tert-ブチルフェニル）プロパン（10時間半減期温度：92℃）0.1重量部の混合液を加え、攪拌し、脱酸素させた。

【0307】フラスコ内に十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始し、同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド（10時間半減

期温度：72℃）0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0323】高分子重合体（H-2）を溶解し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=160万、Mn=15万、PMw=80万、Tg=60℃であった。

【0324】バインダーの製造

前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子重合体（H-2）の溶液を調製し、乾燥した後、溶解し、低分子重合体（L-1）の溶液と混合し、攪拌し、脱酸素させた。

期温度：72℃）0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0308】反応終了後の樹脂組成物に、得られた高分子重合体（H-1）の樹脂（AV=8,0）の2倍当量のNaOH水溶液を投入し、2時間攪拌を行った。

【0309】高分子重合体（H-1）を溶解し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=180万、Mn=11万、PMw=120万、Tg=60℃であった。

【0310】バインダーの製造

4つフラスコ内に、キシレン100重量部、上配高

分子重合体（H-1）30重量部、前記ワックス成分

A（代表される構造式がCH₃(CH₂)₄₈CH₂OHで

表される高級アルコール系ワックス）7重量部とを投入し、昇温して還流下で攪拌し、予備溶解を行う。この状

態で12時間保持した後、高分子重合体（H-1）とワックス成分Aとの均一な予備溶解液（Y-1）を得

た。この予備溶解液中の固形分のTgは55℃であっ

た。

【0311】上記予備溶解液（Y-1）と低分子重合

体（L-1）の均一溶液280重量部を還流下で混合

した後、溶剤を除去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉

砕してトナー用樹脂組成物（I）を得た。樹脂組成物

（I）の分子量を測定したところ、7,000と115

万にピークを有し、Mw/Mnは4.9、Tgは57℃であ

った。

【0312】また、樹脂組成物（I）の溶解成分量

は、0.13重量%、残留キシレン量は990ppm、

未反応スチレン量は80ppmであった。

【0313】更に、この樹脂組成物の薄片をビデオマイ

クロスコープ（クイックン社製）で観察したところ、平

面鏡もなく非常に良好な分散が確認された。

【0314】樹脂組成物の製造例2

バインダーの製造

4つフラスコ内に、キシレン100重量部、上配高

分子重合体（H-1）30重量部を投入し、昇温して還

流下で12時間攪拌し、高分子重合体（H-1）の均

一な溶液を得た。

【0315】上記溶液を上記低分子重合体（L-1）

の均一溶液280重量部と還流下で混合した後、溶

剤を除去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕してトナ

ー用樹脂組成物（I）を得た。

【0316】樹脂組成物（I）の分子量を測定した

ところ、7,000と105万にピークを有し、Mw/Mnは4.9、Tgは60℃であ

った。

【0317】また、樹脂組成物（I）の溶解成分量

は、0.22重量%、残留キシレン量は1,700ppm、未反応スチレン量は300ppmであ

った。

【0318】樹脂組成物の製造例3

低分子重合体（L-2）の合成

ガラス製オートクレープ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内に十分に窒素で置換した後、密封し、200℃まで昇温させた。

【0319】同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレン87重量部、アクリル酸-n-ブチル13重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、重合を完了させ、低分子重合体（L-2）の溶液を得た。

【0320】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子重合体（L-2）を分析

したところ、Mw=3,500、Mn=2,500、P

Mw=3,000、Tg=60℃であ

った。

【0321】高分子重合体（H-2）の合成

4つフラスコ内に脱酸素水180重量部を投入した後、スルコールの2重量部を溶解し、20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.001重量部、及び、1,1-ビス（ジ-tert-ブチルフェニル）プロパン（10時間半減期温度：90℃）0.1重量部の混合液を加え、攪拌し、脱酸素させた。

【0322】フラスコ内に十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始し、同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド（10時間半減

期温度：72℃）0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0323】高分子重合体（H-2）を溶解し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=160万、Mn=15万、PMw=80万、Tg=60℃であった。

【0324】バインダーの製造

前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子重合体（H-2）の溶液を調製し、乾燥した後、溶解し、低分子重合体（L-1）の溶液と混合し、攪拌し、脱酸素させた。

3時間かけて濾下した後、2時間重合させた。その後、新たにスチレン20重量部、アクリル酸-n-ブチル5重量部、更に、トールエンブチルパーオキシド2-エチルヘキサンエート3重量部を添加し、追加重合を行った。後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕してトナー用樹脂組成物(IV)を得た。

[0329] トナー用樹脂組成物(IV)を分析したところ、25、00にピークを有し、1.6万にショルダーを形成し、Mw/Mnは17、T_gは60℃であった。

[0330] また、樹脂組成物(IV)の樹脂量成分は、0.39重量%、残留キシレン量は2、700ppm、未反応スチレン量は900ppmであった。

[0331] 樹脂組成物の製造例5

バインダーの製造

4つフラスコ内に脱気水300重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、前記低分子量重合体(L-2)40重量部、スチレン75重量部、アクリル酸-n-ブチル24重量部、ジビニルベンゼン1重量部、及び、ベンゾイルパーオキシド4重量部の割合を加え、撹拌し懸濁液とした。

[0332] フラスコ内に充分に重合で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に20時間保持し、パール状の樹脂組成物(V)を得た。

[0333] 樹脂組成物(V)の分子量を測定したところ、3、000にピークを有し、1.1万にショルダーを形成し、Mw/Mnは23、T_gは63℃であった。

[0334] また、樹脂組成物(V)の樹脂量成分が0.5重量%であった。水蒸気蒸留と減圧乾燥を繰り返し、樹脂量成分が0.4重量%、未反応スチレン160ppm、ベンゾアルデヒド量は30ppmにした。

[0335] 樹脂組成物の製造例6

低分子量重合体(L-3)の合成

スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキシド2重量部とした以外は前述の製造例3：低分子量重合体(L-2)の合成と同様にして、低分子量重合体(L-3)を得た。

[0336] この重合体液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-3)を分析したところ、Mw=35、000、Mn=20、000、PMW=30、000、T_g=58℃であった。

[0337] 高分子量重合体(H-3)の合成

4つフラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキシド1重量部の割合を加え、撹拌し懸濁液とした。

[0338] フラスコ内に充分に重合で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間

保持して重合を完了した。

[0339] 高分子量重合体(H-3)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=96万、Mn=45万、PMW=60万、T_g=60℃であった。

[0340] バインダーの製造

4つフラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子量重合体(L-1)70重量部、高分子量重合体(H-3)30重量部を投入し、昇温して濾下して2時間撹拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕して樹脂組成物(I)を得た。

[0341] 樹脂組成物(I)の分子量を測定したところ、30、500と55万にピークを有し、Mw/Mnは30、T_gは60℃であった。

[0342] また、樹脂組成物(I)の樹脂量成分は、0.50重量%、残留キシレン量は3、900ppm、未反応スチレン量は700ppmであった。

[0343] 樹脂組成物の製造例7

低分子量重合体(L-4)の合成

スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキシド2重量部とした以外は前述の製造例3：低分子量重合体(L-2)の合成と同様にして、低分子量重合体(L-3)を得た。

[0344] この重合体液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-4)を分析したところ、Mw=20、000、Mn=8、000、PMW=10、000、T_g=58℃であった。

[0345] 高分子量重合体(H-4)の合成

4つフラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキシド0.1重量部の割合を加え、撹拌し懸濁液とした。

[0346] フラスコ内に充分に重合で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持して重合を完了した。

[0347] 高分子量重合体(H-4)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=70万、Mn=30万、PMW=40万、T_g=50℃であった。

[0348] バインダー製造

4つフラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子量重合体(L-1)70重量部、高分子量重合体(H-3)30重量部を投入し、昇温して濾下して2時間撹拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕して樹脂組成物(II)を得た。

[0349] 樹脂組成物(II)の分子量を測定したところ、30、500と30万にピークを有し、Mw/Mnは30、T_gは60℃であった。

[0350] また、樹脂組成物(II)の樹脂量成分は、0.37重量%、残留キシレン量は2、400ppm

m、未反応スチレン量は550ppmであった。

[0351] 樹脂組成物の製造例8

高分子量重合体(H-5)の合成

4つフラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキシド0.1重量部の割合を加え、撹拌し懸濁液とした。

[0352] フラスコ内に充分に重合で置換した後、10℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に4時間保持した後、再度昇温して80℃で36時間保持して重合を完了した。

[0353] 高分子量重合体(H-5)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=120万、Mn=5万、PMW=105万、T_g=60℃であった。

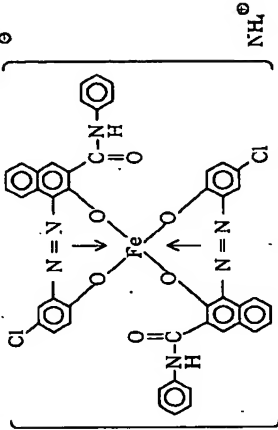
[0354] バインダーの製造

4つフラスコ内に、トルエン900重量部、上記高分子量重合体(H-5)150重量部、及び、前記フック成分a(代表される構造式がCH₃(CH₂)₁₈CH₂OHで表される高級アルコール系ワックス)90重量部

トナーの製造例1

- ・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末(d) 100重量部
- ・樹脂組成物の製造例1で得られた樹脂組成物(I) 100重量部
- ・負荷電性制御剤(下記構造式で示されるモノアゾ系統結体) 2重量部

[0361] [化21]



[0362] 上記混合物を、130℃に加熱された二軸エクストルuderで溶融混練し、希釈した混合物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた微粉砕物を固定型微粉砕機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアング効果を利用した多分級分級装置(日鉄鉱業社製エンボジエット分級機)で微粉砕及び粗粉を同時に微粉砕に分類除去して重量平均粒径(D₄)が5、4μmである負荷電性磁性トナー分級粉を得た。また、個数粒度分布における3、17μm以下の粒子の存在割合(N)は22%であった。

[0363] この磁性トナー分級粉100重量部と、ジメチルジクロロシラン処理した、ヘキサメチルシラン処理し、次いでジメチルシリコーンオイル処理を行

を投入し、撹拌しながらフラスコ内に充分に重合で置換した後、昇温して濾下させる。

[0355] この濾液下で、スチレン310重量部、アクリル酸-n-ブチル40重量部、及びアノビスイソブチロトリル3重量部を溶解した混合物を2、5時間かけて濾下しながら溶液重合を行った。

[0356] 更に4時間重合を行った後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕して樹脂組成物(III)を得た。

[0357] 樹脂組成物(III)の分子量を測定したところ、1900と101万にピークを有し、Mw/Mnは29、T_gは53℃であった。

[0358] また、樹脂組成物(III)の樹脂量成分は、0.57重量%、残留キシレン3、900ppm、未反応スチレン量は1、400ppmであった。

[0359] [トナー製造例、及び、比較製造例] 本発明の磁性トナーの製造例、並びに比較製造例について述べる。

[0360]

[0365] トナー製造例2、3、並びに、比較製造例1

分級時の製造条件を定める以外、前記トナーの製造例1と同様にして本発明の磁性トナー(2)、(3)、並びに、比較用磁性トナー(33)を調製した。

[0366] 上記で得られた磁性トナー (1) ~ (3)、及び、比較用磁性トナー (33) の処方内容と諸特性を表4にまとめる。

トナーの処方内容、及び、諸特性

トナー No.	磁性粒子粉末	樹脂組成物	ワックス成分	粒度分布		
				質量平均径 D ₅₀ (μm)	質量平均径 D ₉₀ (μm)	空隙率
製造例1	(1)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.4	22	0.62
製造例2	(2)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.5	19	0.63
製造例3	(3)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.4	15	0.54
比較用例1	(33)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	6.9	25	0.60

[0368] トナーの製造例4~21
前記磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性トナー (4) ~ (21) の処方内容と諸特性を表5にまとめる。

(A) ~ (M) を用いた以外、前記のトナー製造例1と同様にして本発明の磁性トナー (4) ~ (21) を調製した。

トナーの処方内容、及び、諸特性

トナー No.	磁性粒子粉末	樹脂組成物	ワックス成分	粒度分布		
				質量平均径 D ₅₀ (μm)	質量平均径 D ₉₀ (μm)	空隙率
製造例4	(4)	(1)	7.1, 1.1, 0.1	5.4	22	0.62
製造例5	(5)	(1)	7.1, 1.1, 0.1	5.5	19	0.63
製造例6	(6)	(1)	7.1, 1.1, 0.1	5.6	17	0.59
製造例7	(7)	(1)	7.1, 1.1, 0.1	5.5	20	0.64
製造例8	(8)	(2-1)	7.1, 1.1, 0.1	5.7	22	0.63
製造例9	(9)	(2-2)	7.1, 1.1, 0.1	5.6	21	0.61
製造例10	(10)	(2-3)	7.1, 1.1, 0.1	5.4	23	0.59
製造例11	(11)	(2-4)	7.1, 1.1, 0.1	5.7	22	0.60
製造例12	(12)	(2-5)	7.1, 1.1, 0.1	5.8	24	0.62
製造例13	(13)	(7)	7.1, 1.1, 0.1	5.9	25	0.66
製造例14	(14)	(3)	7.1, 1.1, 0.1	5.8	24	0.68
製造例15	(15)	(4)	7.1, 1.1, 0.1	5.9	27	0.67
製造例16	(16)	(1-1)	7.1, 1.1, 0.1	5.8	17	0.58
製造例17	(17)	(1-2)	7.1, 1.1, 0.1	5.6	18	0.59
製造例18	(18)	(1)	7.1, 1.1, 0.1	5.8	19	0.59
製造例19	(19)	(3)	7.1, 1.1, 0.1	5.8	20	0.61
製造例20	(20)	(1)	7.1, 1.1, 0.1	6.2	20	0.50
製造例21	(21)	(4)	7.1, 1.1, 0.1	6.1	21	0.51

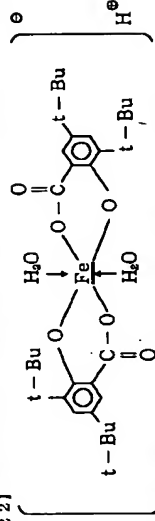
[0371]

トナーの製造例22

・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末
・樹脂組成物の製造例2で得られた樹脂組成物 (11)
100重量部
100重量部

・前記表3のワックス成分 <A>
・負荷電性制御剤 (下記構造式で示されるサリチル酸系誘導体)

[0372] [化22]



割合は0.58であった。

[0373] 上記混合物を前記トナーの製造例1と同様にして、重量平均径 (D₅₀) 5.5 μm の磁性トナー分

前記の樹脂組成物の製造例で得られた樹脂組成物 (1) ~ (V)、並びに、(i) ~ (iii) の各々100重量部を用いた以外、前記のトナーの製造例2と同様にして本発明の磁性トナー (23) ~ (32) を調製した。

[0374] 磁性トナー分級粉100重量部とジメチルジクロシラン処理した、ヘキサメチルジシラン

処理し、次いでジメチルシリコーンオイル処理を行った

疎水性シリカ微粉 (BET 200 m²/g) 1.5 重量

部とソープフリー重合により得られたステレン-アクリル系微粉 (平均粒径 0.05 μm) 0.03 重量部

とをベンゼン/メタノールで乾式混合して、本発明の磁性トナー (22) を調製した。該磁性トナー (22) の空

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

【表7】

に、比較用現像スリープの品する表面粗さ形状を表7に
まとめる。

【0382】

現像スリープの表面粗さ形状

現像スリープ No.	中心値平均粗さ Ra (μm)	平面の面積 占有率 (%)	平均ピッチ λ (μm)	十点平均粗さ Rz (μm)
現像スリープ1	0.22	78	195.8	2.0
現像スリープ2	0.46	49	133.9	3.6
現像スリープ3	0.79	20	92.6	6.8
現像スリープ4	1.47	6	1.2	12.9
比較用現像スリープ	1.02	3	0.3	1.5

【0383】【表8】並びに、比較用現像スリープは、市販のレーザービームプリンターLBPP-X、並びに、LBPP-EX (共にキヤノン社製) を以下に示す様に改造し、再設定して用いた。

【0384】表8例1～3、並びに、比較例1～3において、一次帯電ローラー1としてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボン層を分散したゴムローラー (直径12mm、当接圧50g/cm) を使用し、静電潜像担持体上にレーザー露光 (6000dpi) により暗部電位 $V_D = -600V$ 、明部電位 $V_L = -150V$ を形成した。

【0385】トナー相持体16としてスリープ製造例3の現像スリープ3を使用し、次いで、露光ドラム10 (直径24mm) と被覆スリープ3との間隙 (S-D間) を300μmとし現像磁極800ガウス、トナー相持部材として厚み1.0mm、自由長10mmのウレタン製フレンド18を6g/cmの線圧で当接させた。現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -40.0V$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1200V$ 、周波数1800Hzを用いた。

【0386】また、加熱定着装置Hの、加熱体21の後端部21dの表面温度は130℃、加熱体21-シリコンゴムの発泡体を下層に有するスポンジ加圧ローラー23間の線圧は4kg、加圧ローラーとフィルムのニップは4mmとし、定着フィルム22には、基材材との接触面にPTFE (高分子量タイプ) に導電性物質を分散させた低抵抗の絶縁層を有する厚さ40μmの粘着性が

リミッドフィルムを使用した。

【0387】以上の設定条件で、常温常湿 (25℃、60%RH)、低湿低湿 (15℃、10%RH) 及び、高温高湿 (30℃、80%RH) 環境下、6枚 (A4サイズ) /分のプリントアウト速度で、前記トナーの製造例1～3、並びに、比較製造例1で得られた磁性トナー (1)～(3)、及び、比較用磁性トナー (33) の各々を逐次供給しながら連続モード (すなわち、現像器を休止させることなく、トナーの消費を促進させるモード) でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0388】また、同時に、用いた画像形成装置と上記現像剤とのマッチングについて評価した。

【0389】表8例4、5並びに、比較例2、3磁性プレート上の自由長を種々変えることにより、現像スリープ上のトナーコート量を調整した後、現像スリープ面の静電潜像担持体面との移動速度比を変更した以外、前記製造例1と同様に評価した。

【0390】以上の評価結果を表8、9にまとめる。

【0391】表8例6～23前記のトナー製造例4～21で得られた磁性トナー (4)～(21) を用いた以外、前記製造例1と同様に評価した。

【0392】以上の評価結果を表10、11にまとめる。

【0393】

【表8】

プリントアウト画像評価結果

トナー No.	常温常湿				低湿低湿				高温高湿			
	トナー コート量 w/p	飛散 率 (%)	飛散 率 (%)	飛散 率 (%)	トナー コート量 w/p	飛散 率 (%)	飛散 率 (%)	飛散 率 (%)	トナー コート量 w/p	飛散 率 (%)	飛散 率 (%)	飛散 率 (%)
製造例1	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①
製造例2	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②
製造例3	③	③	③	③	③	③	③	③	③	③	③	③
製造例4	④	④	④	④	④	④	④	④	④	④	④	④
製造例5	⑤	⑤	⑤	⑤	⑤	⑤	⑤	⑤	⑤	⑤	⑤	⑤
比較例1	⑥	⑥	⑥	⑥	⑥	⑥	⑥	⑥	⑥	⑥	⑥	⑥
比較例2	⑦	⑦	⑦	⑦	⑦	⑦	⑦	⑦	⑦	⑦	⑦	⑦
比較例3	⑧	⑧	⑧	⑧	⑧	⑧	⑧	⑧	⑧	⑧	⑧	⑧

【0394】【表9】

画像形成装置マッチング評価結果

トナー No.	トナー コート量 w/p	飛散 率 (%)	現像スリープ		飛散 率 (%)	飛散 率 (%)	飛散 率 (%)
			飛散 率 (%)	飛散 率 (%)			
製造例1	①	0.46	1.15	①	①	①	①
製造例2	②	0.55	1.15	②	②	②	②
製造例3	③	0.40	1.15	③	③	③	③
製造例4	④	0.22	3.00	④	④	④	④
製造例5	⑤	0.79	1.07	⑤	⑤	⑤	⑤
比較例1	⑥	0.68	1.15	⑥	⑥	⑥	⑥
比較例2	⑦	0.13	6.00	⑦	⑦	⑦	⑦
比較例3	⑧	0.95	0.90	⑧	⑧	⑧	⑧

【0395】

【表10】

味 提 領 陸 軍 上 等 大 尉

[illegible]

[0396] [装11]

	トナー No.	トナー 量 w / ρ	画像レリーフ		感光 ドラム 表面性	定着フィルム	固着状況
			断片伏置	表面性			
実験例6	(4)	0.46	◎	◎	○	◎	◎
実験例7	(5)	0.44		◎	◎		◎
実験例8	(6)	0.49	○	◎	◎	○	◎
実験例9	(7)	0.48	○	○	○	○	◎
実験例10	(8)	0.43	◎	◎	◎	◎	◎
実験例11	(9)	0.42	◎	◎	◎	◎	◎
実験例12	(10)	0.47	◎	◎	◎	◎	◎
実験例13	(11)	0.46	◎	◎	◎	◎	◎
実験例14	(12)	0.45	◎	◎	◎	◎	◎
実験例15	(13)	0.48	△	△	△	△	◎
実験例16	(14)	0.46	△	△	△	△	◎
実験例17	(15)	0.44	△	△	△	△	◎
実験例18	(16)	0.46	△	△	△	△	◎
実験例19	(17)	0.49	△	△	△	△	◎
実験例20	(18)	0.50	△	△	△	△	◎
実験例21	(19)	0.50	△	△	△	△	◎
実験例22	(20)	0.49	△	△	△	△	◎
実験例23	(21)	0.48	△	△	△	△	◎

【0397】 实施例24~34

解槽液として、 $\text{LiBP} \cdot \text{BX}$ を改造しても使い、一次荷
 電ローラーとしてナイロン糊剤で被覆された導電性カー
 ボンを分けたゴムローラー（直径12mm、当接圧5
 0 g/cm²）を使用し、静電誘電率相本体にレーザー光
 （600 m μ i）により所望電位 $V_0 = 700 \text{ V}$ 、明
 電位 $V_L = -200 \text{ V}$ を形成した。トナー相本体とし
 てスリープ製塗例2の現像スリープ2を使用し、次い
 で、感材トナムと現像スリープ2との間隙（ $S-D$
 間）を300 μm とし現像極8 000 Gauss、トナー焼
 成材厚として厚み1.0 mm、自由厚8 mmのウレタン

ゴム製ブレードを 15 g/cm の線圧で当接させた。現
液バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -500\text{ V}$ 、
電圧値とする交流バイアス成分 $V_{pp} = 1600\text{ V}$ 、周波数 2
 200 Hz を用いた。また、加熱定着装置の設定温度は
 150°C とした。

[0398] 以上の設定条件下、常溫常壓（25℃、60％RH）、低湿低湿（15℃、10％RH）、及び、高温高湿（30℃、80％RH）環境下、12枚（A4サイズ）分のプリントアウト速度で、前記トナーの製造例22-3で得られた磁性トナー（22）～（32）の各々を逐次供給しながら、前記駆動モード（すなわち、

[0402] [癸13]

	トナー No.	トナー コン ノ w / p	現象スリープ		感 ド ラム 電 圧 性	定機フィドル	
			発生状態	原因性		原因性	原因状況
現象例 24	(22)	0.36	○	○	○	○	○
現象例 25	(23)	0.37	○	○	○	○	○
現象例 26	(24)	0.38	○	○	○	○	○
現象例 27	(25)	0.35	○	○	○	○	○
現象例 28	(26)	0.39	○	△	○	○	○
現象例 29	(27)	0.33	○	△	△	○	△
現象例 30	(28)	0.35	○	○	△	△	○
現象例 31	(29)	0.34	△	△	△	△	△
現象例 32	(30)	0.36	△	△	△	△	△
現象例 33	(31)	0.36	○	△	△	△	△
現象例 34	(32)	0.38	△	△	△	○	△

【0403】軍施設35～37. 並びに. 比較例
グの評価を行った.

【0404】以上の評価結果を表14、15にまとめ

及び比較用現像スリープの各々と交換する以外、前記実施例と同様にプリントアウト試験を行い、得られたブリ

ントアウト画像の評価と用いた現像スリーブのマッチン

プリントアウト画像評価結果

試料 No.	印刷 条件	常態型				低濃度型				高濃度型			
		トナー No.	濃度 w/p	印刷 条件	印刷 条件	トナー No.	濃度 w/p	印刷 条件	印刷 条件	トナー No.	濃度 w/p	印刷 条件	印刷 条件
比較例1 (22)	比較例1 (22)	比較例1 (22)	比較例1 (22)	比較例1 (22)	比較例1 (22)	比較例1 (22)	比較例1 (22)	比較例1 (22)	比較例1 (22)	比較例1 (22)	比較例1 (22)	比較例1 (22)	比較例1 (22)
比較例2 (22)	比較例2 (22)	比較例2 (22)	比較例2 (22)	比較例2 (22)	比較例2 (22)	比較例2 (22)	比較例2 (22)	比較例2 (22)	比較例2 (22)	比較例2 (22)	比較例2 (22)	比較例2 (22)	比較例2 (22)
比較例3 (22)	比較例3 (22)	比較例3 (22)	比較例3 (22)	比較例3 (22)	比較例3 (22)	比較例3 (22)	比較例3 (22)	比較例3 (22)	比較例3 (22)	比較例3 (22)	比較例3 (22)	比較例3 (22)	比較例3 (22)
比較例4 (22)	比較例4 (22)	比較例4 (22)	比較例4 (22)	比較例4 (22)	比較例4 (22)	比較例4 (22)	比較例4 (22)	比較例4 (22)	比較例4 (22)	比較例4 (22)	比較例4 (22)	比較例4 (22)	比較例4 (22)

[0406]

[表16]

画像形成装置とのマッチング評価結果

トナー No.	濃度 w/p	画像スリプ	
		印刷 条件	印刷 条件
比較例35 (22)	0.29	0	0
比較例36 (22)	0.65	0	0
比較例37 (22)	0.70	0	0
比較例4 (22)	1.10	x	0

プリントアウト画像評価結果

試料 No.	印刷 条件	常態型				低濃度型				高濃度型			
		トナー No.	濃度 w/p	印刷 条件	印刷 条件	トナー No.	濃度 w/p	印刷 条件	印刷 条件	トナー No.	濃度 w/p	印刷 条件	印刷 条件
比較例38 (22)	比較例38 (22)	比較例38 (22)	比較例38 (22)	比較例38 (22)	比較例38 (22)	比較例38 (22)	比較例38 (22)	比較例38 (22)	比較例38 (22)	比較例38 (22)	比較例38 (22)	比較例38 (22)	比較例38 (22)
比較例39 (22)	比較例39 (22)	比較例39 (22)	比較例39 (22)	比較例39 (22)	比較例39 (22)	比較例39 (22)	比較例39 (22)	比較例39 (22)	比較例39 (22)	比較例39 (22)	比較例39 (22)	比較例39 (22)	比較例39 (22)

[0410] [表17]

画像形成装置マッチング評価結果

トナー No.	濃度 w/p	画像スリプ		印刷 条件	印刷 条件
		印刷 条件	印刷 条件		
比較例39 (22)	0.33	0	0	0	0
比較例39 (25)	0.30	0	0	0	0

[0411] 本発明の実施例、並びに、比較例中に記載

の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

[0412] [プリントアウト画像評価]

<1>画像濃度

通常の複写機用普通紙 (75 g/m²) に所定の枚数の

[0413] ◎: 非常に良好 (1.40以上)

◎: 良好 (1.35以上、1.40未満)

△: 実用可 (1.00以上、1.35未満)

×: 実用不可 (1.00未満)

[0414] <2>ドット再現性

画像境界によって電界が閉じあぐ、再現性にいい図12

に示す様な小径 (50μm) 孤立ドット画像をプリン

トアウトし、そのドット再現性を評価した。

[0415]

◎: 非常に良好 (欠損2個以下/100個)

△: 良好 (欠損3~5個/100個)

×: 実用不可 (欠損6~10個/100個)

[0416] <3>画像カブリ

リフレクトメータ (東京電色社製) により測定した

プリントアウト画像の白地部分の白色度と標準紙の白色

度の差から、カブリ濃度 (%) を算出し、画像カブリを

評価した。

[0417] ◎: 非常に良好 (1.5%未満)

△: 良好 (1.5%以上、2.5%未満)

×: 実用不可 (2.5%以上、4.0%未満)

[0418] <4>、<5>飛び散り、並びに尾引き

図13に示すチェンカ一様模様をプリントアウトし、非面

像部分でのトナーの飛び散りや尾引きの様子を目視で評

価した。

[0419] ◎: 非常に良好 (ほとんど発生せず)

△: 良好 (軽微)

×: 実用不可 (ややばりやした感じになる)

[0420] <6>スリプゴースト

図14 (A) に示した幅aで長さ1のベタ黒の棒状画像

Xをプリントアウトした後、図14 (B) に示した幅b

(>a) で長さ1のハーフトーン画像Yをプリントアウ

トした後、図14 (C) のA、B、Cの部分を目視で評価した。

[0421]

◎: 非常に良好 (濃淡差が全く見られない)

△: 良好 (BとCで軽微な濃淡差が見られる)

×: 実用不可 (A、B、Cの各々で若干の濃淡差が見

られる)

[0422] <7>中抜け

図15 (a) に示した「驚」文字パターンを厚紙 (12

8 g/m²) にプリントした際の文字の中抜け (図15

(b) の状態) を目視で評価した。

[0423] ◎: 非常に良好 (ほとんど発生せず)

△: 良好 (軽微)

×: 実用不可 (軽微)

[0424] <8>定着性

定着性は、50 g/cm²の荷重をかけ、柔らかな障紙に

より定着画像を複製し、複製前後での画像濃度の低下率

[%] で評価した。

[0425] ◎: 非常に良好 (5%未満)

△: 良好 (5%以上、10%未満)

×: 実用不可 (10%以上、20%未満)

[0426] <9>耐オフセット性

耐オフセット性は、画像面積率約5%のサンプル画像を

プリントアウトし、3000枚後の画像上の汚れの程度

により評価した。

[0427] ◎: 非常に良好 (未発生), ○: 良好

(ほとんど発生せず)

△: 実用可 (x: 実用不可)

[0428] [画像形成装置マッチング評価]

<1>画像スリプとのマッチング

(1) 画像スリプ上のトナー層の様子 (ブロッカ現象

の発生の有無)

プリントアウト1000枚目時に画像スリプ上のトナ

ー層の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価

した。

[0429] ◎: 非常に良好 (画像スリプ上にトナー

の塗布ムラがない)

△: 良好 (軽微な塗布ムラが見られるが、画像へ

の影響はない)

×: 実用不可 (塗布ムラが発生しているが、画像への

影響は軽微であった)

[0430] (2) 画像スリプ表面の残留トナーの固

着

プリントアウト試験終了後、画像スリプ表面への残留

トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目

視で評価した。

[0431] ◎: 非常に良好 (未発生)

△: 良好 (ほとんど発生せず)

×: 実用不可 (固着があるが、画像への影響が少な

い)

[0432] <2>感光ドラムとのマッチング

感光ドラム表面の傷や残付トナーの固着の発生状況と

プリントアウト画像への影響を目視で評価した。

[0433] ◎: 非常に良好 (未発生)

△: 良好 (わずかに傷の発生が見られるが、画像

への影響はない)

×: 実用不可 (固着や傷があるが、画像への影響が少

ない)

[0434] <3>定着装置とのマッチング

x: 実用不可 (固着が多く、線スジ状の画像欠陥を生

じる)

[0435] <4>定着性

